Zweiter Theil.

Metalle.

§ 276. Wir haben gesehen (§ 55), daß die Metalle einfache Körper sind, welche gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität, nebst einem eigenthümlichen Glanze, Metallglanz, besitzen. Die große Verschiedenheit, welche die einzelnen Metalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften darbieten, gestatten uns ihre Anwendung zu den mannigfachsten Zwecken.

Gewisse Metalle lassen sich bedeutend strecken und dehnen und besitzen dabei eine große Zähigkeit; diese finden deshalb im freien metallischen Zustande die vielfachste Anwendung; andere, welchen diese Eigenschaften fehlen, sind für uns durch die Verwendung ihrer Verbindungen von hoher Wichtigkeit.

Einige Metalle haben nur schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, weshalb sie in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine rasche Veränderung erleiden, sondern sich darin fast unbegrenzt lange und unverändert erhalten, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Andere dagegen nehmen rasch, selbst in der Kälte, den Sauerstoff der Luft auf, indem sie sich in Oxyde verwandeln; weshalb sie natürlich im metallischen Zustande keine praktische Anwendung finden können.

So können wir denn die Metalle, nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff und ihrer dadurch bedingten Anwendung in zwei große Gruppen theilen:

Zweiter Theil.

Metalle.

§ 276. Wir haben gesehen (§ 55), daß die Metalle einfache Körper sind, welche gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität, nebst einem eigenthümlichen Glanze, Metallglanz, besitzen. Die große Verschiedenheit, welche die einzelnen Metalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften darbieten, gestatten uns ihre Anwendung zu den mannigfachsten Zwecken.

Gewisse Metalle lassen sich bedeutend strecken und dehnen und besitzen dabei eine große Zähigkeit; diese finden deshalb im freien metallischen Zustande die vielfachste Anwendung; andere, welchen diese Eigenschaften fehlen, sind für uns durch die Verwendung ihrer Verbindungen von hoher Wichtigkeit.

Einige Metalle haben nur schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, weshalb sie in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine rasche Veränderung erleiden, sondern sich darin fast unbegrenzt lange und unverändert erhalten, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Andere dagegen nehmen rasch, selbst in der Kälte, den Sauerstoff der Luft auf, indem sie sich in Oxyde verwandeln; weshalb sie natürlich im metallischen Zustande keine praktische Anwendung finden können.

So können wir denn die Metalle, nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff und ihrer dadurch bedingten Anwendung in zwei große Gruppen theilen:

Erste Gruppe. — Metalle, welche eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, sich deshalb rasch an der Luft verändern und also im metallischen Zustande keine technische Anwendung finden können. Hieher gehören:

Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Glycium, Aluminium, Zirconium, Norium, Thorium, Yttrium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium, Terbium.

Von diesen Metallen finden nur diejenigen in Verbindung mit Metalloiden technische Anwendung, welche sich reichlich in der Natur finden und ohne zu große Kosten aus dem natürlich vorkommenden Materiale erhalten werden können. Wie wir bald sehen werden, liefern Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Magnesium und Aluminium eine Menge von Produkten, welche durch ihre Benutzung von großer Wichtigkeit sind. Die übrigen hier aufgeführten Metalle haben bisher keine nützliche Anwendung von Bedeutung gefunden und haben also nur wissenschaftliches Interesse.

Zweite Gruppe. — Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff so gering ist, daß sie sich in unserer Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig oder fast gar nicht verändern:

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Titan, Tantal, Niobium*), Pelopium, Antimon, Uran, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

Die Metalle dieser Gruppe sind zwar sehr zahlreich, jedoch beschränkt sich die technische Anwendung derselben im metallischen Zustande auf eine kleinere Anzahl, weil jene meistens dadurch bedingt wird, daß die Metalle eine gewisse Geschmeidigkeit verbunden mit einer gewissen Zähigkeit besitzen, ohne welche es nicht möglich ist sie zu bearbeiten und ihnen die gehörige Form zu geben. Wo beide Eigenschaften zwar vorhanden, aber nicht in dem erforderlich hohen Grade entwickelt sind, würde die Bearbeitung solcher Metalle wohl noch möglich sein, für technische Zwecke jedoch zu kostspielig werden. Manche derselben finden sich in der Natur

* Das Ilmenium muß nach den Untersuchungen von H. Rose aus der Liste der einfachen Körper gestrichen werden.

so selten oder sind so schwer zu gewinnen, daß sie dadurch einen hohen Handelswerth erlangen, welcher ihre Anwendung nur in ganz besonderen Fällen gestattet, wo sie durch kein billigeres Metall ersetzt werden können. Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt zeigen im metallischen Zustande sehr ähnliche Eigenschaften; da aber unter ihnen das Eisen in der Natur bei weitem am reichlichsten vorkommt und am leichtesten aus seinen Erzen zu erhalten ist, so wird es überall, wo es dieselben Dienste leisten kann, jenen drei anderen vorgezogen. Das Mangan ist aber auch viel leichter oxydirbar, als das Eisen, und die Anwendung des letzteren deshalb vorzuziehen. Nickel und Kobalt sind dagegen weniger leicht oxydirbar, als das Eisen und können sich in Betreff der Geschmeidigkeit und Zähigkeit mit dem Eisen messen, so daß ihre Anwendung in vielen Fällen vor der des Eisens Vorzüge haben würde, wenn man diese Metalle zu billigeren Preisen haben könnte.

Die spröden Metalle werden für sich nicht im metallischen Zustande angewandt. Oft verbindet man sie aber mit geschmeidigen Metallen, und erhält so Legirungen, welche eigenthümliche physikalische Eigenschaften darbieten.

Die Metalle, welche hinlänglich geschmeidig sind, um im metallischen Zustande angewandt werden zu können, sind folgende:

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Silber, Gold, Platin, Palladium, Iridum.

§ 277. Vorkommen der Metalle in der Natur. — Die Metalle kommen auf verschiedene Art in der Natur vor. Einige finden sich im isolirten Zustande, oder, wie man dies nennt, gediegen. Dies findet bei allen denen statt, die eine sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, so daß sie der Einwirkung atmosphärischer Agentien unverändert widerstehen. Diese sind: Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Silber, Quecksilber, Wismuth. Viele finden sich verbunden mit Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik; nämlich: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Titan, Antimon, Uran und Silber. Einige dieser letzteren kommen auch als unlösliche Salze vor, vorzüglich als kohlensaure oder als kieselsaure Salze. Die Metalle

der ersten Gruppe, die sich durch ihre große Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen, kommen als Salze natürlich vor, und zwar entweder als unlösliche kieselsaure oder kohlensaure Salze, oder als in Wasser lösliche Salze, die sich dann häufig im Meerwasser oder im Wasser der Salzquellen gelöst finden.

Da die Kenntniß der natürlichen Lagerstätten der verschiedenen Metalle für den Chemiker sehr interessant und für den Metallurgen von höchster Wichtigkeit ist, so werden wir darauf später bei Betrachtung der einzelnen Metalle näher eingehen. Damit wir uns dann aber leicht verständlich und bestimmt ausdrücken können, so wird es hier erforderlich, daß wir vorher die elementaren Begriffe der Geologie, d. h. der Wissenschaft geben, welche die Betrachtung des Wesens und der Verbreitung der Naturkörper auf unserer Erde in so fern zum Gegenstand hat, als diese uns zur Erkenntniß des Baues und der Bildung der Erde führt.

Allgemeine Begriffe über die Constitution der äußeren Erdrinde.

§ 278. Der für unsere Beobachtungen zugängliche Theil der Erdrinde besteht aus Mineralsubstanzen von sehr verschiedener Art. Wenn ein Mineral oder mehrere gemengte sich in Massen anhäufen, welche durch ihre Größe für den Bau der Erdrinde von Wichtigkeit werden, so nennt man diese Anhäufungen: Gesteine, (Gebirgsarten, Felsarten). Die verschiedenen Gesteine unterscheiden sich entweder ihrer chemischen Natur nach, oder nach der Art, wie diese Mineralsubstanzen zur Bildung des Gesteins mit einander verbunden sind, wodurch ihre verschiedene Structur bedingt wird.

In gewissen Gesteinen sind die Mineralien mit einer Art von allgemeiner Regelmäßigkeit vertheilt; in diesen erscheinen sie nämlich stratificirt in parallelen Schichten, die sich in großer Ausdehnung verfolgen lassen. Diese Schichtung läßt sich oft in parallelen Spalten erkennen, welche sich in den Gesteinen gebildet haben, wodurch dieselben oft in neben und über einander liegende Blöcke getheilt werden, einem Bau aus Quadersteinen vergleichbar. Oft giebt sich diese Schichtung in der Neigung des Gesteins zur Thei-

lung in parallelen Blätter zu erkennen, wie bei den Schiefern. Man faßt solche Gesteine zusammen unter dem Namen: **stratificirte Gesteine**.

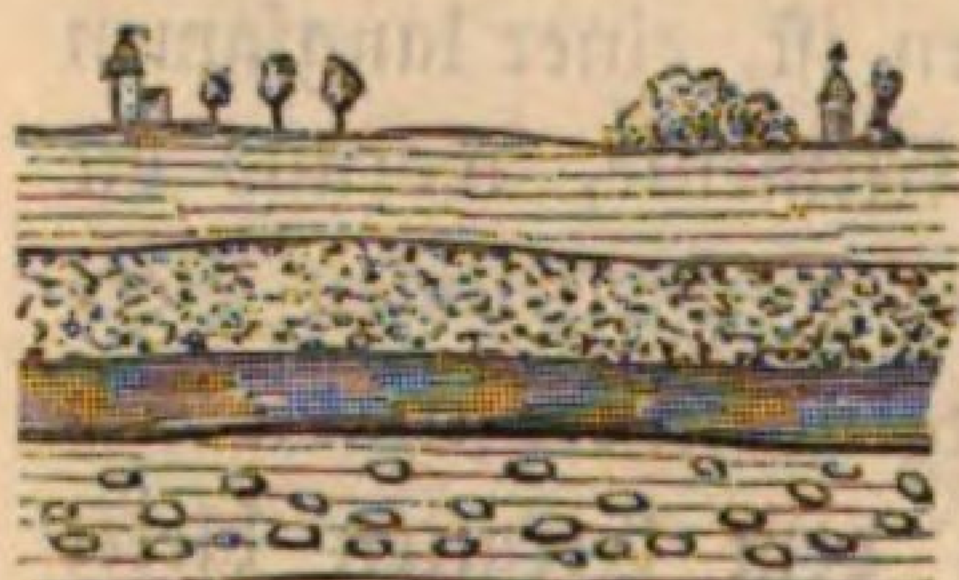
Andere Gesteine bieten diesen Charakter nicht dar; wenn sie von Spalten durchsetzt sind, so erscheinen diese ganz unregelmäßig, und das Ansehen ihres Bruchs zeigt, daß die Mineralien in ihnen in ganz unbestimmter Weise vertheilt sind, ohne alle Symmetrie. Man nennt diese Gesteine im Gegensatz zu den Ersten: **dichte** oder **nicht stratificirte Gesteine**. Die nicht stratificirten Gesteine bestehen aus krystallinischen Mineralien; ihr Ansehen ist dem zu vergleichen, welches eine Masse aus verschiedenartigen Mineralsubstanzen annimmt, die, nachdem sie geschmolzen ist, einer langsamen Erkaltung überlassen wird. Die chemischen Elemente, woraus die Masse besteht, gruppiren sich dann nach ihrer wechselseitigen Verwandtschaft, wodurch verschiedene Verbindungen entstehen, die sich bei ihrer Krystallisation ausscheiden. Nach dem Erkalten bietet diese Masse dann den Anblick einer Anhäufung verschiedener Krystalle dar, die ganz beliebig und ohne allen Schein regelmäßiger Vertheilung durcheinander liegen. Die natürlichen nicht stratificirten Gesteine zeigen ein ganz ähnliches Ansehen, weßhalb man sie oft **plutonische Gesteine** oder **Gesteine feurigen Ursprungs** nennt. Die Anwendung dieser Benennung schließt dann die Annahme in sich, daß diese Gesteine sich früher im geschmolzenen Zustande befanden und ihr jetziges Ansehen erlangt haben, indem sie unter langsamer Abkühlung erstarrten.

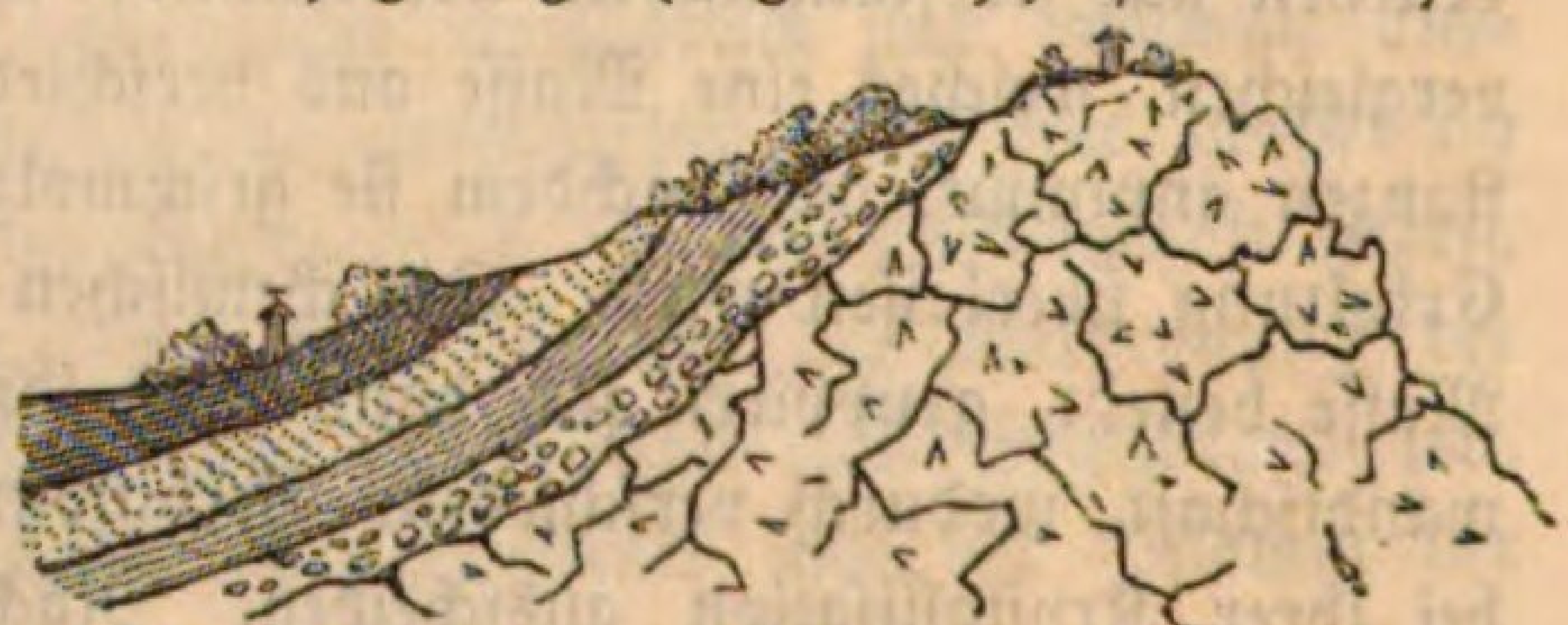
§ 279. Die stratificirten Gesteine bieten dagegen ein Ansehen dar, ähnlich den Absätzen, welche sich noch jetzt auf dem Meeresgrunde und in den Betten der Flüsse bilden. Die beträchtliche Menge der Ueberreste von Wasserthieren, die sich in den meisten Gesteinen dieser Art findet, macht die Analogie zwischen diesen Gesteinen und jenen Absätzen noch treffender. Deßhalb nehmen die Geologen von diesen Gesteinen auch an, daß sie sich als Absätze unter Wasser gebildet haben, und geben ihnen den Namen: **sedimentäre** oder **neptunische Gesteine**.

Die Absätze, welche sich am Meeresgrunde und in Flußbetten bilden, nehmen natürlich die Form fast horizontaler Schichten an,

und es ist klar, daß die untersten Schichten die zuerst abgelagerten sind. Dasselbe muß aber auch für die abgelagerten Gesteine gelten, die wir jetzt an der Oberfläche der Erde finden; so daß sich aus der Ordnung, wonach diese Gesteine über einander gelagert sind, ein sicheres Zeichen für die Epochen ihrer Bildung, d. h. für ihr relatives Alter ergiebt. Es gestattet uns eine chronologische Skale für ihre Bildung aufzustellen.

In den Ländern der Ebene liegen die stratificirten Gesteine fast horizontal (Fig. 281); aber in bergigen Ländern findet man ihre Schichten meistens merklich geneigt (Fig. 282); sie erreichen

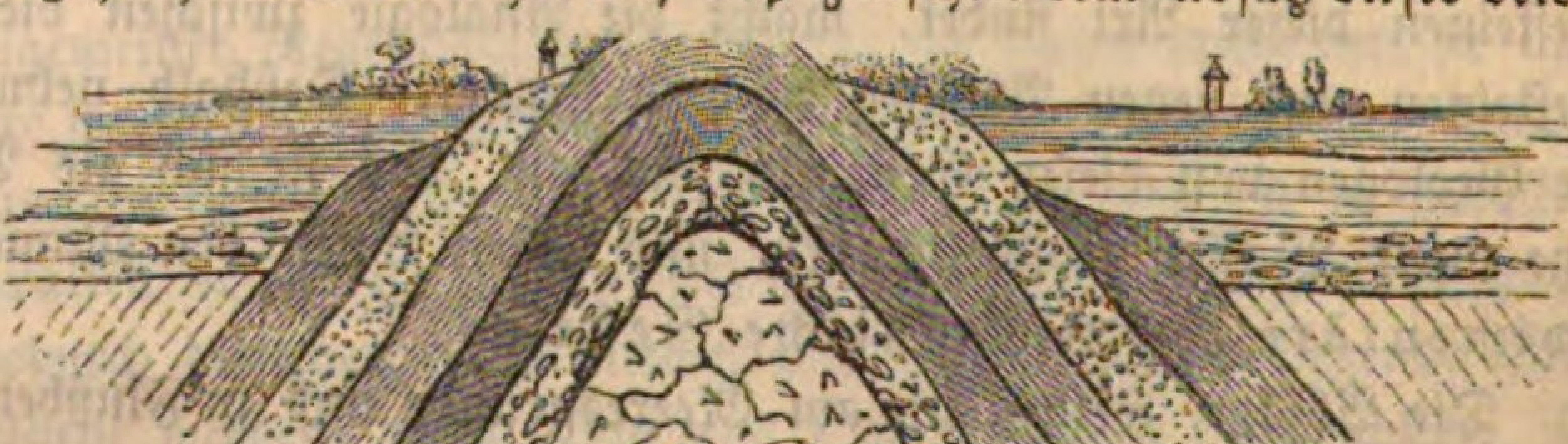

Fig. 281.


Fig. 282.

manchmal eine vertikale Stellung, ja bisweilen gehen sie noch über die vertikale Stellung hinaus und neigen sich im umgekehrten Sinne, wie in Fig. 283.

Bisweilen sind die geneigten Schichten von horizontalen Schichten überlagert, deren Stratificationsrichtung also von denen der ersteren abweicht. Man sagt dann, diese zweiten Schichten ruhen auf den ersten in abweichender Stratification (Fig. 284) Es geht hieraus klar hervor, daß zwischen dem Absatz dieser beiden


Fig. 283.


Fig. 284.

Schichtenfolgen irgend eine bedeutende Umwälzung auf der Erdoberfläche stattgefunden haben muß, wodurch deren früheres Niveau an dieser Stelle bedeutende Veränderungen erlitten haben muß. Ein aufmerksames Studium des Baues unserer Erde hat gezeigt, daß die Aufrichtungen von Schichten stets der Erhebung einer mehr oder weniger beträchtlichen Masse von nicht stratificirtem Gestein zugeschrieben werden muß. Bisweilen ist diese Masse nicht bis an die Oberfläche frei hervorgetrieben und noch bedeckt von stratificirten Gesteinen, deren Schichten dadurch nur gehoben und gebogen sind, wie dies Fig. 284 zeigt. Oft hat diese Masse aber auch alles durchbrochen und nicht selten mit ihrem Ausgehenden

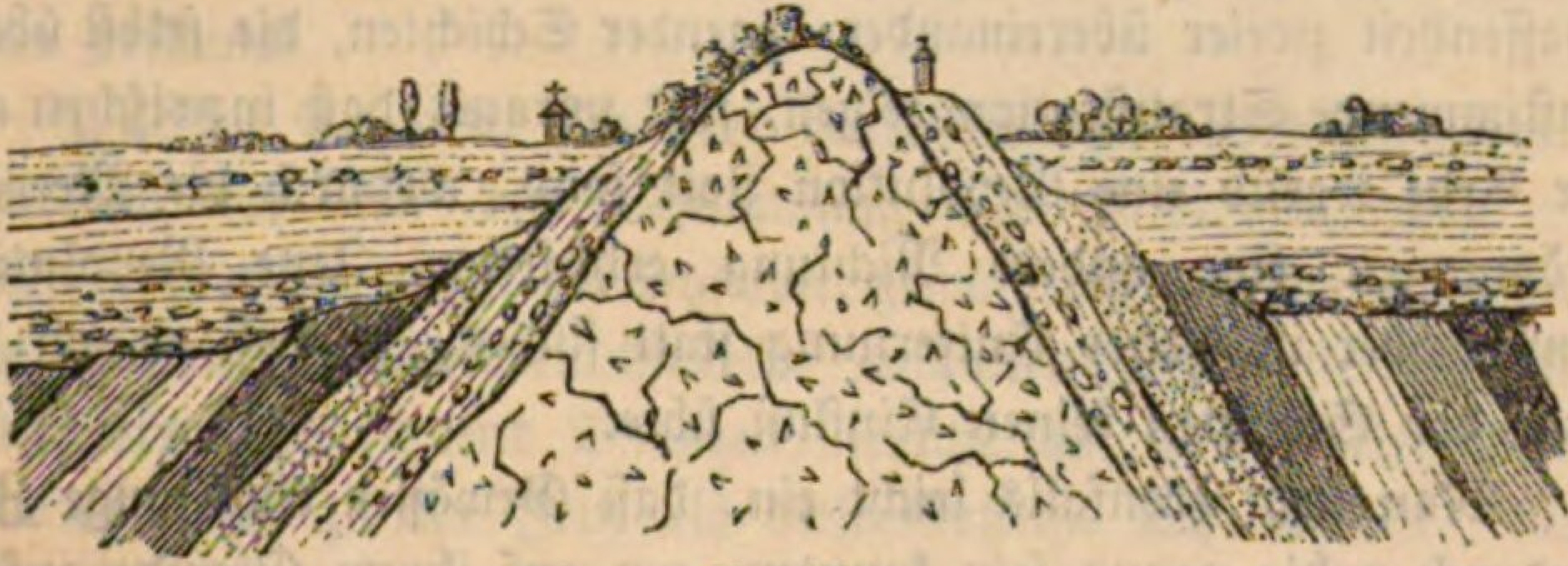


Fig. 285.

eine Gebirgskette gebildet, deren Abhänge zu beiden Seiten von den aufgerichteten Schichten sedimentärer Gesteine bedeckt sind.

An den Punkten, wo die sedimentären Gesteine mit dem aus dem Erdinneren aufgestiegenen feurigen Massen in unmittelbare Berührung kamen, zeigen sich jene oft ganz wesentlich nnd tief eingreifend verwandelt. Ihre Textur ist krystallinisch geworden, als ob sie in ihrer Masse eine Schmelzung erlitten hätten, oder als ob sie wenigstens hinreichend erweicht wären, um den Molekülen die nothwendige Beweglichkeit zu gestatten, damit sie sich krystallinisch ordnen konnten. Die auf solche Weise verwandelten Gesteine nennt man: metamorphische Gesteine.

Diese Erhebung der Gesteine hat nothwendig, da wo sie stattfand, die bisherige relative Form der Continente und der Meere bedeutend abändern müssen. Sie konnte Meeresströmungen, wodurch die Ortsveränderungen der Absatzmassen bisher auf eine gewisse Weise bedingt waren, eine ganz andere Richtung geben; wodurch veranlaßt wurde, daß sich über die seither gebildeten alten

Schichten, nachdem sie mehr oder weniger aus ihrer früheren Lage gerückt waren, neue horizontale Schichten lagerten, zu denen ein von dem früheren ganz verschiedenes Material von neuen Strömungen aus anderen Gegenden herbeigeführt wurde.

Die Aufrechthaltung der Schichten ist nur in der Nähe der Erhebung jener feurigen Massen sehr bedeutend. In einer etwas beträchtlichen Entfernung von dieser Erhebung können die gleichartigen Schichten sich noch in ganz horizontaler Lage befinden und also eine mit den neuesten Schichten übereinstimmende Stratification zeigen.

Ein plötzlicher Wechsel in der Zusammensetzung und der Beschaffenheit zweier übereinander liegender Schichten, die selbst übereinstimmende Stratification zeigen, setzt voraus, daß inzwischen auf der Erde irgend eine Revolution statt fand, wodurch die Meeresströmungen eine andere Richtung erhielten. Jene Revolution konnte aber in weiter Entfernung statt finden, so daß es auf die Lage der Schichten keinen Einfluß übte.

Man sieht ebenfalls leicht ein, daß Gewässer eine lange Zeit hindurch ruhig genug sein konnten, um auf ihrem Grunde aufgelöste Substanzen abzusetzen; als sie aber durch eine jener Revolutionen heftig aufgeregt wurden, rissen sie die gebildeten neuen

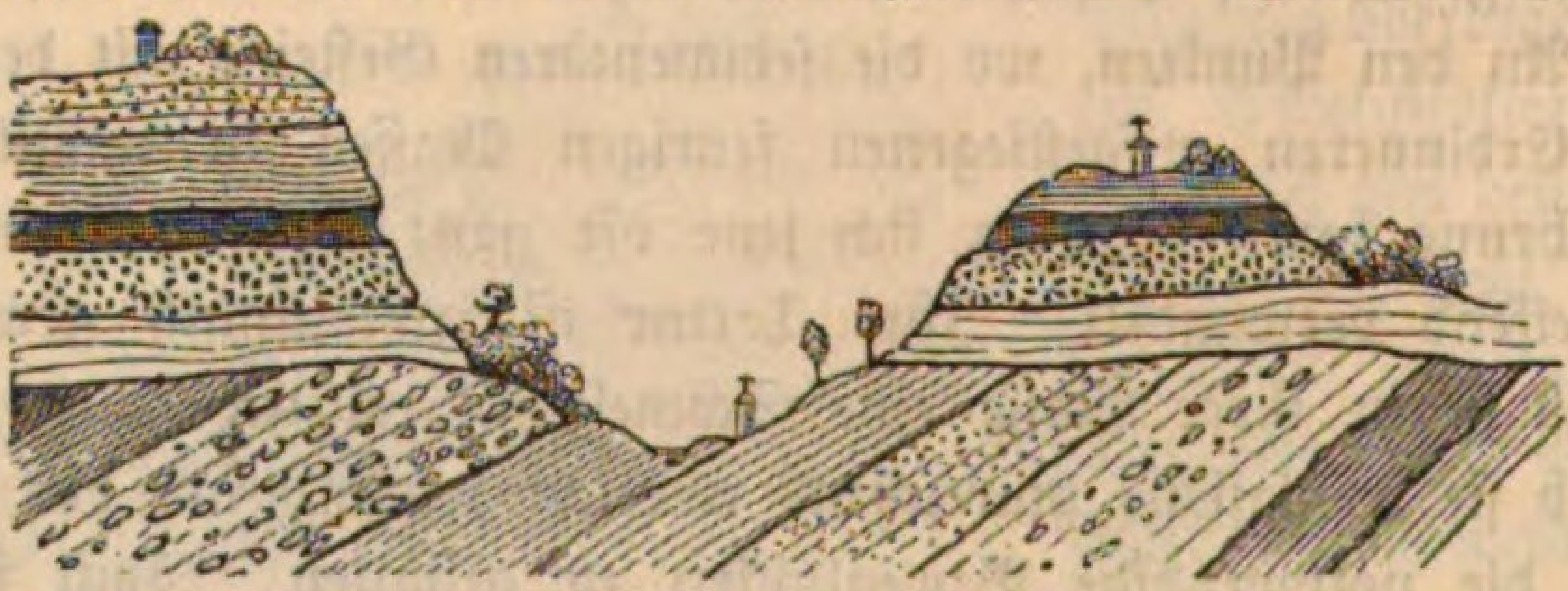


Fig. 286.

Absätze mit sich fort und lagerten sie erst wieder in Gegenden, wo die Strömungen schwächer geworden waren. Auf solche Weise wurden Aushöhlungen in den alten Gesteinen gebildet (Fig. 286). Bisweilen haben diese Gewässer, wenn sie ruhiger wurden, in diesen Aushöhlungen neue Absätze gebildet, die dann in horizontalen Schichten beckenartige Vertiefungen in den ersten ausfüllen (Fig. 287).

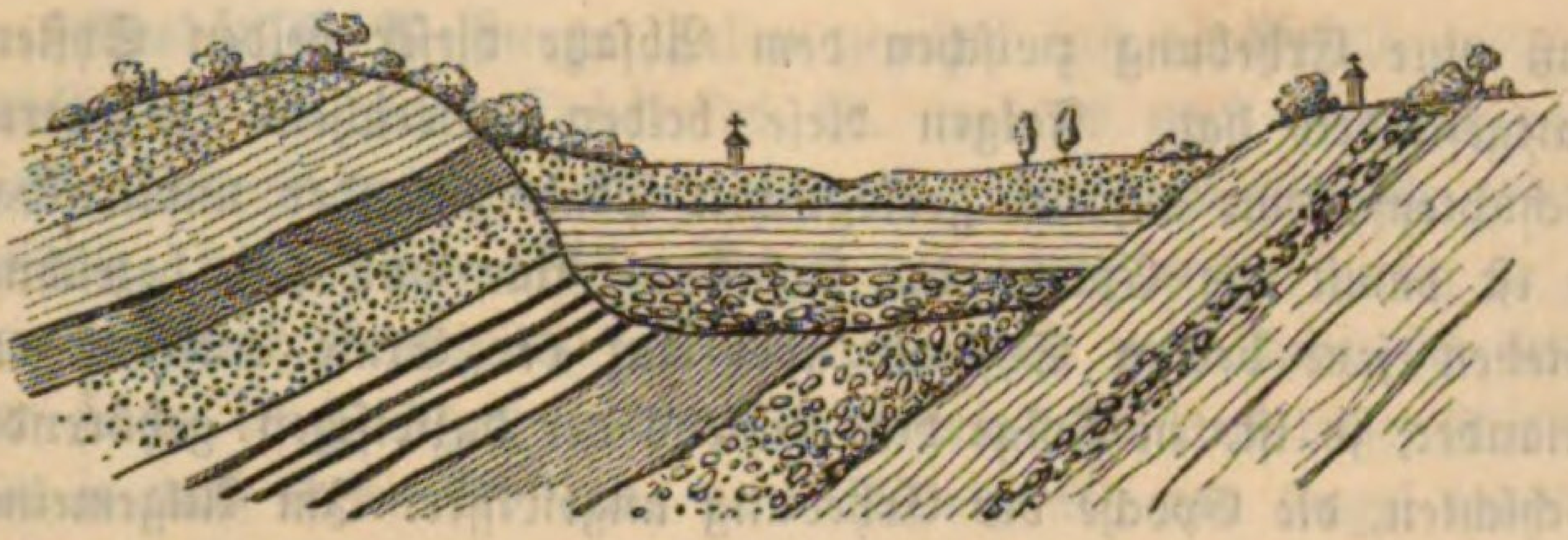


Fig. 287.

Man sieht also, daß die Ordnung, nach der sich die Schichten abgesetzt haben, die Epoche zu beurtheilen gestattet, zu welcher sie sich gebildet haben, und also, so zu sagen, ihr geologisches Alter bestimmt.

§ 280. Es bietet sich aber dem Geologen noch ein anderes Merkmal dar bei der Bestimmung der Bildungsepochen von Schichten, nach denen die letzteren gewöhnlich classificirt werden. Die meisten sedimentären Gesteine enthalten Ueberreste oder Abdrücke von Thieren und Pflanzen, welche auf der Oberfläche der Erde existirten zu der Zeit, als diese Gesteine sich bildeten. Nun haben die Thier- und Pflanzen-Arten der Erde sich vielfach verändert und oft treten hier ganz scharfe Grenzen zwischen verschiedenen geologischen Epochen auf. Auf diese Weise gewährt das vergleichende Studium der fossilen Thiere, die Paläontologie, dem Geologen werthvolle Charaktere für die Bestimmung dieser Epochen.

§ 281. In einer und derselben Gegend finden wir fast niemals die ganze Reihe der stratificirten Gesteine vollständig. Im Gegentheil, es fehlen in manchen Gegenden einzelne Glieder, und es können so Gruppen mit einander in directe Berührung kommen, die auf der geologischen Skale weit getrennt sind. Dieses Fehlen, was in den verschiedenen Schichtenfolgen wiederholt vorkommt, beweist, daß sich die Schichten nur local in den damals mit Wasser bedeckten Gegenden abgesetzt haben; es zeigt ferner, daß die Continente zu verschiedenen Malen theilweise unter Wasser gesetzt und wieder trocken gelegt sind, bevor sie ihren jetzigen Zustand erreicht haben.

Sieht man in einer Gegend zwei Schichtensysteme in abweichender Lagerung auf einander ruhen, so kann man annehmen,

daß eine Erhebung zwischen dem Absatze dieser beiden Systeme stattgefunden hat. Folgen diese beiden abweichend gelagerten Schichtensysteme auf der geologischen Skale einander unmittelbar, so ist damit die Epoche der Erhebung klar und fest bezeichnet. Stehen jene beiden Systeme aber auf der Skale entfernt von einander, so ist, in Folge des Fehlens der dazwischen gehörenden Schichten, die Epoche der Erhebung ungewisser. Im Allgemeinen läßt indessen eine aufmerksame Verfolgung und Betrachtung derselben Erhebung, überall wo sich ihre Wirkung geäußert hat, in einer oder der andern Gegend diese oder jene der fehlenden Schichten auffinden, wodurch die Unsicherheit über die Epoche der Erhebung dann in engere Grenzen eingeschlossen wird.

Die auf einander folgenden Erhebungen haben die ursprüngliche Gestalt der Erdoberfläche vielfach verändert und allmählig die verschiedenen Gebirgsketten hervorgebracht, welche jetzt auf der Erde existiren. Die Epochen der Bildung dieser Ketten stehen so mit der chronologischen Skale, welche uns die Reihenfolge der stratificirten Gesteine darbietet, in nächster Beziehung, so daß wir auf diese Weise das relative Alter jener Ketten bestimmen können. In Bezug hierauf können wir wiederum die vollständige Reihe der sedimentären Gesteine in mehrere Gruppen abtheilen, von denen jede einzelne sich von der vorhergehenden und von der folgenden durch die Erscheinung zweier Gebirgsketten geschieden findet, welche die zur Zeit ihrer Bildung existirenden Schichten erhob, so daß nun also unsere hauptsächlichen Gebirgsketten sehr werthvolle Merkzeichen bilden, um deutliche und bestimmte Unterabtheilungen für die sedimentären Schichten zu begründen.

§. 282. Welchen physischen Ursachen haben wir diese Folge von Erhebungen, diese Veränderungen der Gestalt der Meere und der Festländer zuzuschreiben? Hier ist dem Gedanken ein weites Feld gegeben, und man hat auch bereits viele Theorien aufgestellt um alle jene Umwälzungen zu erklären. Ohne in die Entwickelung der verschiedenen Hypothesen einzugehen, wollen wir hier nur auf eine physische Ursache hinweisen, die wenigstens gewiß einen großen Einfluß bei allen diesen Revolutionen ausgeübt hat, wenn sie dieselben nicht allein hervorgebracht hat.

Geodätische Messungen haben gezeigt, daß die Gestalt unseres Erdkörpers die eines Sphäroids ist, welches nach der Richtung seiner Umdrehungsachse abgeplattet ist. Diese Gestalt ist gerade diejenige, welche eine flüssige Kugel annehmen muß, wenn sie in eine rotirende Bewegung versetzt wird; und man kann sich leicht eine solche Ungleichheit in den verschiedenen Theilen dieser Flüssigkeit, je nach ihrem Abstande vom Mittelpunkte der Kugel denken, daß die Abplattung, welche diese ungleichartige flüssige Kugel annehmen muß, derjenigen gleich wird, welche unser Erdsphäroid besitzt. Dieser Umstand macht es sehr wahrscheinlich, daß unsere Erde sich anfänglich in Folge einer sehr hohen Temperatur in einem geschmolzenen Zustande befunden hat. Durch Ausstrahlung in den Himmelsraum nahm ihre Wärme allmählich ab. An der äußeren Oberfläche fand diese Abkühlung nothwendig rascher statt, als im Inneren; und es mußten zu irgend einer Zeit die verschiedenen festgewordenen Schichten der Kugel vom Centrum nach der Peripherie zu abnehmende Temperaturen haben. Wenn unsere Hypothese richtig ist, so muß dies Verhältniß noch heutiges Tages statt finden; und in der That haben alle Beobachtungen, die man bisher sowohl in Bergwerken, als beim Bohren artesischer Brunnen angestellt hat, ergeben, daß in einer gewissen Tiefe unter der Erdoberfläche während des ganzen Jahres eine gleichbleibende Temperatur herrscht, welche vom Wechsel der Jahreszeiten nicht mehr afficirt wird; daß ferner von dieser Schicht aus, in der eine constante Jahrestemperatur statt findet, mit der Tiefe auch die Temperatur regelmäßig zunimmt. Die genauesten Beobachtungen haben gezeigt, daß einer Zunahme der Temperatur um einen Centigrad ungefähr 30 Meter entsprechen. Nimmt man nun an, daß diese Zunahme der Temperatur unterhalb der von unseren Beobachtungen erreichbaren Schichten in derselben Weise fortschreitet, so findet man, daß in der Erdtiefe von ungefähr 30,000 Meter eine Temperatur von 1000° und in einer Tiefe von ungefähr 60,000 Meter eine Temperatur von 2000° herrschen muß; da nun der mittlere Erdradius eine Länge von 6,366,200 Metter hat, so zeigt sich, daß in einer Tiefe unter der Erdoberfläche, die noch nicht einmal 1/100 des Erdhalbmessers beträgt, eine Tempera-

tur von 2000° herrschen muß, bei der gewiß alle diejenigen Substanzen, welche die äußere Rinde der Erde bilden, sich in vollkommenem Flusse befinden würden. Die innere Masse der Erde kann bei ihrer Flüssigkeit überall fast gleiche Temperatur haben. Wir wollen indessen den angegebenen Zahlen keinen größeren Werth beilegen, als sie verdienen; sie sind nur Annäherungswerthe, die indessen ganz genügen, um der von uns aufgestellten Hypothese große Wahrscheinlichkeit zu verleihen.

So lange die Temperatur auf der Erdoberfläche sehr hoch war, mußte das Wasser der Meere und ein Theil jener Substanzen, die jetzt als Bestandtheil der secundären Gebirgsmassen auftreten, sich im gasförmigen Zustande in der Atmosphäre befinden. Als aber diese Oberfläche sich hinlänglich abgekühlt hatte, so daß sich das Wasser der Atmosphäre darauf sammeln konnte, bildeten sich Meere darauf, die, in lebhafter Bewegung, Urgestein mit sich fortrissen, durch Reibung zermalmten und das Zerriebene nach mehr oder minder entfernten Gegenden führten und es in Gestalt stratificirter Schichten an Orten absetzten, wo die Strömungen minder reißend waren. So entstanden die ersten stratificirten Gesteine, die sich nothwendig in fast ganz horizontalen Schichten absetzen mußten.

Indem nun die Abkühlung der Erde fortschritt und die äußere feste Kruste, die sich bildete, als die Totalmasse noch ein größeres Volumen einnahm, sich zusammenzog, fand sie sich nicht mehr an allen Punkten unterstützt und mußte nothwendig kleine Risse bekommen in gewissen Richtungen, wo der geringste Widerstand statt fand. Die flüssige innere Masse trat durch die Spalten hervor und mußte in der Nähe der Spalten Erhebungen und Aufrichtungen der bereits abgelagerten Schichten hervorbringen. Diese Hebungen, welche in der Richtung der Spalten stattfanden, bildeten Gebirgsketten, deren Abhänge mit den aufgerichteten Schichten bekleidet sind, während sich auf dem Grate jener Gebirge oft die flüssige oder teigige Masse des Inneren frei Bahn gebrochen hat. Befinden sich nun die Abhänge der Kette noch unter Wasser, so müssen sich auf jenen aufgerichteten Schichten natürlich neue Absätze bilden, deren horizontale Schichten jenen älteren nicht parallel

sein können, wenigstens nicht da, wo diese alten Schichten durch Hebungen aufgerichtet sind. Hier muß sich also zwischen zwei Schichtensystemen eine abweichende Stratification einstellen.

Nach dem Absatze dieser neuen Schichten trat eine neue Spaltenbildung in der Erdrinde ein, meistens in einer anderen Richtung als früher. Die Folge davon war die Aufrichtung der beiden ersten Schichtensysteme nach einer, von der früheren verschiedenen Richtung, und, wenn sich neue Schichten auf die alten lagerten, wiederum abweichende Stratification in der Nähe der neuen Hebung.

Wie sich Thiere und Pflanzen auf der Erde entwickeln konnten, wissen wir nicht; aber klar ist es, daß lebende Wesen erst dann auf der Erde existiren konnten, als die Temperatur der Erdoberfläche hinlänglich abgekühlt war; und man darf sich also nicht wundern, daß man in den frühesten sedimentären Schichten keine Spuren von ihnen findet. Erst etwas später treten Ueberreste von ihnen auf. Es ist ferner leicht einzusehen, daß die großen Umwälzungen, die auf der Erde durch die Erhebung einer Gebirgskette veranlaßt wurden, fast augenblicklich die dort existirenden Wesen verschwinden lassen und ihre Trümmer inmitten der sedimentären Lager begraben mußten. Das Gleichgewicht stellte sich wieder her nach einiger Zeit, und eine neue Periode der Ruhe begann; die lebendigen Wesen konnten sich wieder ungehemmt, doch unter anderen Einflüssen als früher, entwickeln; neue Arten bevölkerten Meere und Festländer und neue Absätze lagerten sich am Fuße der neuen Ufer ab. Diese Periode der Ruhe wurde durch eine neue Katastrophe geschlossen, worauf wieder eine andere stille Periode folgte. Aber in dem Verhältniß wie neue Arten von Thieren und Pflanzen die in den großen Revolutionen untergegangenen ersetzten, änderten sich auch die Formen derselben, ihre Organisation entwickelte sich, vervollkommnete sich und die im Allgemeinen ziemlich einfache Schöpfung, deren Trümmer uns in den ältesten Schichten erhalten sind, erhob sich allmählig bis zum Menschen, von dem man in eigentlich sogenannten sedimentären Schichten keine Ueberreste findet; indem er erst seit der neuesten Epoche auf der Erde erschienen ist, in welcher das Ganze fast

schon in dem Zustande sich befand, den wir noch jetzt vor uns haben, scheint er nur Zeuge viel beschränkterer Umwälzungen auf der Erde gewesen zu sein, von denen wir die Spuren noch auf der Oberfläche der Erde finden und wovon die Annalen aller Völker die Erinnerung bewahrt haben.

§ 283. Die Geologen bezeichnen mit dem Namen Gestein oder Gebirgsart jede bedeutende Anhäufung von Mineralsubstanzen, mag sich dieselbe als eine harte und feste Masse darstellen, wie Granite, Sandsteine, Kalksteine, oder mag sie locker sein, wie Sand. Den Namen Formation giebt man jedem Systeme von übereinandergelagerten Gesteinschichten, in deren Bildung man eine gewisse Analogie erkennt; vorzüglich wendet man diesen Namen für Gruppen von Gesteinen an, welche die großen geologischen Unterabtheilungen bilden.

Anfangs theilte man die verschiedenen Gesteine, aus denen die Erdrinde besteht, in zwei große Abtheilungen, Formationen oder Gebirge: in Urgebirge (Grundgebirge) oder Primärformation und in die secundäre Formation. Das Urgebirge wurde von den nicht stratificirten Gesteinen gebildet, die secundäre Formation umfaßte alle sedimentären Gesteine. Später theilte man diese letzteren in Unterabtheilungen und unterschied: Uebergangsformation, die eigentliche secundäre Formation und die tertiäre Formation. Als Uebergangsformation oder Gebirge faßt man die untersten stratificirten Schichten zusammen, die noch oft krystallinische Mineralien enthalten; tertiäre Formation oder Tertiärgebirge (Dachgebirge) nennt man die neuesten stratificirten Schichten und begreift unter secundärer Formation oder Mittelgebirge die zwischen den beiden vorigen liegenden Schichten. Da sich indessen die Grenzen dieser verschiedenen Formationen durch keine hinreichend scharfe Charaktere darstellen, so bestimmte sie ein Jeder nach seinem Belieben, wovon vielfache Verwirrung die Folge war.

Man theilt jetzt die stratificirten Schichten in eine gewisse Anzahl von Gruppen, deren Bildungen durch die Erhebungen getrennt sind, welche unsere hauptsächlichsten Gebirge bewirkt haben, und die sich von einander auszeichnen durch abweichende Stratifi-

cation in der Nähe dieser Erhebungen. Die Geologen haben so 14 Gruppen von Schichten unterschieden, die wir hernach angeben werden.

Die hauptsächlichen Gesteine oder Gebirgsarten.

§ 284. Die Gesteine des Urgebirges bestehen aus einem Gemenge verschiedener krystallisirter Mineralien, von denen Quarz, Feldspath, Glimmer, Amphibol und Pyroxen durch ihre Menge die bedeutendsten sind. Der Quarz ist nur Kieselsäure; der Feldspath besteht aus kieselsauren Salzen oder Silicaten von Thonerde, Kalk, Kali oder Natron. Der Glimmer besteht aus Silicaten von Thonerde, Kali, Kalk und Eisenoxyd. Amphibol und Pyroxen bestehen aus Silicaten von Thonerde, Kalk, Talkerde und Eisenoxydul.

Der Granit, welcher die Hauptmassen des Urgebirges bildet, ist ein Gemenge der drei Mineralien, Feldspath, Glimmer und Quarz. Er erscheint in verschiedenen Farben, indem sich diese Mineralien oft durch die Anwesenheit von etwas Eisenoxyd oder Manganoxyd färben. Das Verhältniß zwischen den drei Substanzen weicht in verschiedenen Graniten sehr von einander ab. Wenn der Feldspath stark vorherrscht, so erhält das Gestein den Namen: Granitporphyroid.

Die Porphyre sind Granite, in denen stets Glimmer und (nach Ausschluß des Eurit- und Thonstein-Porphyrs) auch Quarz fehlen. Sie bestehen aus einer dichten Feldspathmasse, in welcher Feldspathkrystalle ausgesondert liegen.

Die Glimmerblätter liegen im Granit bisweilen parallel nach gleicher Richtung geordnet und geben dann dem Gesteine ein schiefriges oder gebändertes Ansehen. Man nennt dies Gestein dann Gneis.

Die Trachyte sind vulkanische Produkte einer früheren Periode; sie scheinen nicht flüssig, sondern nur teigartig aus dem Erdinneren hervorgequollen zu sein und haben abgerundete Berge gebildet; oder sie haben sich über einen horizontalen Boden in Form dicker Decken ausgebreitet. Die Grundmasse der Trachyte

besteht aus Feldspath; sie enthält viele Feldspathkrystalle, die sich oft sehr groß entwickelt haben und sehr scharfe Krystallflächen zeigen.

Die Basalte sind ebenfalls vulkanische Eruptionsgebilde, doch jünger als die Trachyte. Sie bestehen aus Pyroxen (Silicat von Kalk, Talkerde und Eisenoxydul) und Labrador (eine Art von Feldspath, ein Silicat von Thonerde, Kalk und Natron). Die Krystalle sind indessen so klein und das Gemenge so innig, daß das Gestein oft dicht erscheint.

Bisweilen hat der Basalt alle sedimentären Schichten durchbrochen und sich über ihre Oberfläche als eine horizontale Decke ausgebreitet. Ein Beispiel der Art bietet Fig. 288 dar, die einen

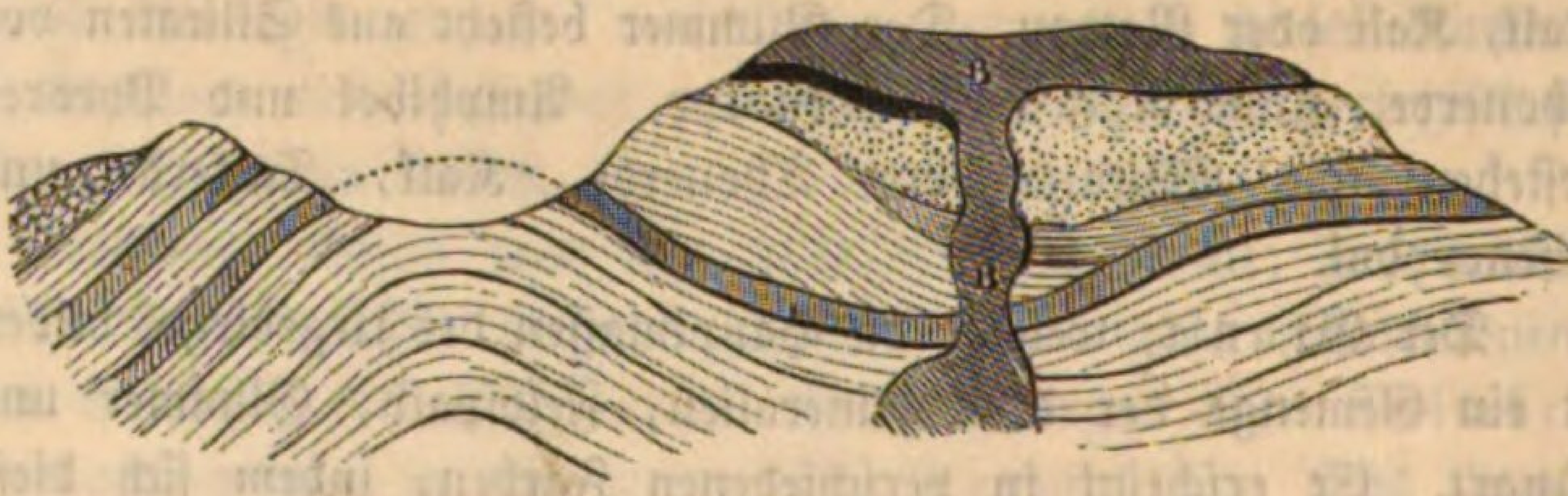


Fig. 288.

Durchschnitt des Meißners in Hessen darstellt. Der Basalt bildet dort, nachdem er die secundären Schichten in Gestalt einer fast senkrechten Säule BB durchsetzt hat, auf dem Gipfel des Berges eine Decke. Die secundären Gesteine zeigen sich da, wo sie mit dem Basalt in unmittelbare Berührung kommen und in seiner Nähe bedeutend verändert. So ist in einer anstoßenden Schicht, die aus einem Brennstoff aus der tertiären Formation, nämlich aus Braunkohle, besteht, diese Braunkohle in Cokes verwandelt.

Die Basalte bilden gewöhnlich aneinanderschließende riesige Prismen, deren Ansehen meist eine gewisse Regelmäßigkeit darbietet. Dieser Umstand ist aber keine Folge einer Krystallisationstendenz, sondern rührt von einem vielfältigen Zerspringen und Spalten der Basalte bei ihrer Abkühlung her. Diese Theilung in prismatische Säulen verleiht den bis zur Oberfläche hervorgedrungenen Basalten ein ganz eigenthümliches Ansehen. Fig. 289 zeigt die Basaltsäulen der berühmten Fingals-Grotte auf der schottischen Insel Staffa.

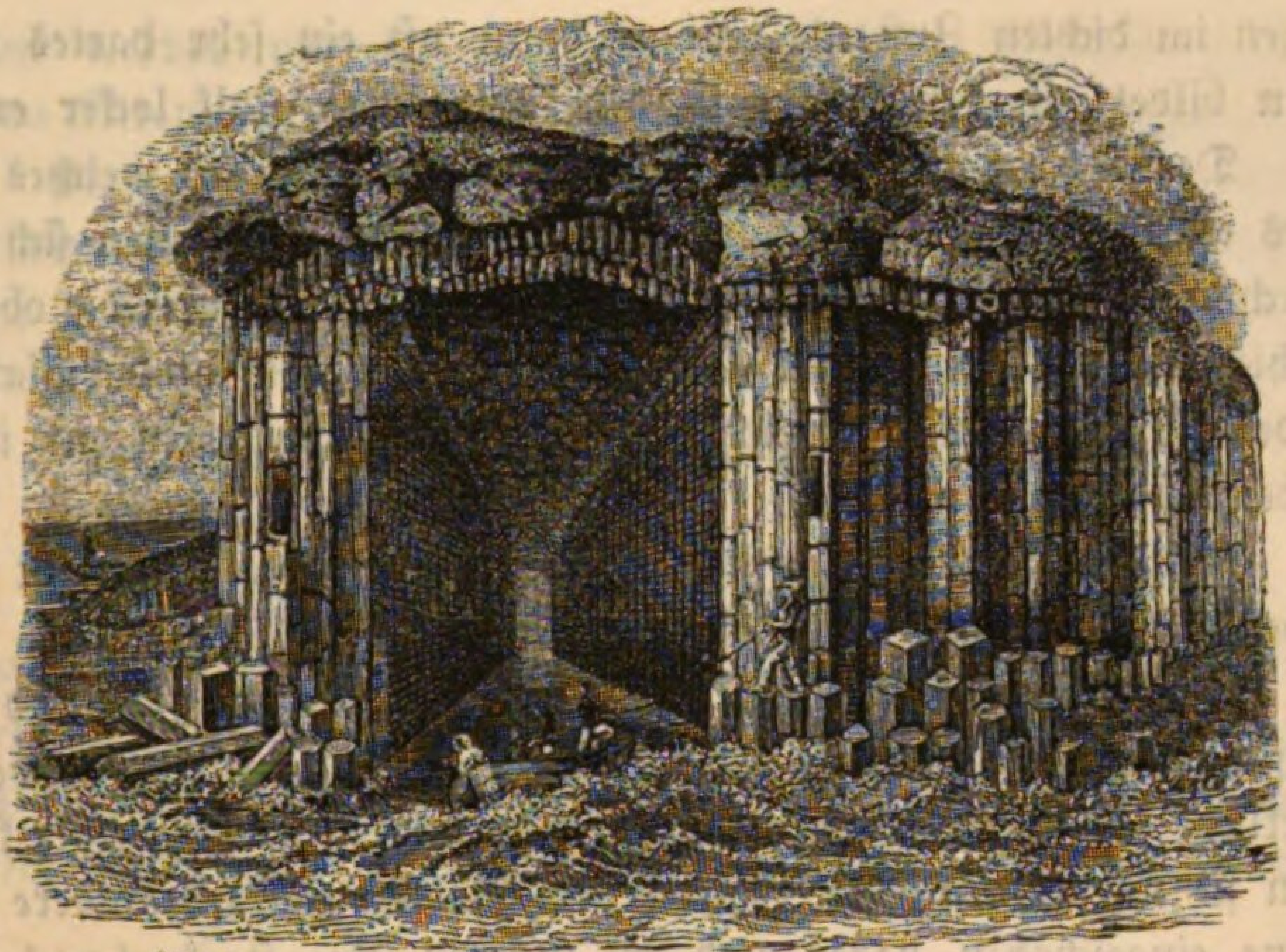


Fig. 289.

Mit dem Namen Laven bezeichnet man die von unsern jetzigen Vulkanen flüssig ausgestoßenen mineralischen Massen; sie bekleiden die Abhänge der Vulkane mit mehr oder weniger dünnen Decken.

Unter Schiefern oder Schiefergesteinen versteht man Gesteine, die eine dünnblättrige Textur, ähnlich dem Dachschiefer, besitzen.

Unter Puddinggesteinen versteht man Conglomerate runder Kieselsteine, die durch ein kieseliges Bindemittel verkittet sind. Diese Gesteine besitzen oft eine sehr große Festigkeit und Härte.

Der Sand besteht im Wesentlichen aus kleinen unzusammenhängenden Quarzkörnern.

Wenn diese Quarzkörner durch ein quarziges Bindemittel verkittet sind, so bekommt das Gestein den Namen Sandstein. Die Sandsteine sind oft farblos, oft sind sie aber auch durch die Anwesenheit gewisser Metalloxyde grau oder roth gefärbt.

Die Kalksteine sind aus kohlensaurem Kalk gebildet; je nach dem Zustande, worin die Anhäufung der Substanz statt fand, ist ihr Ansehen sehr verschiedenartig. Im Marmor befindet sich der kohlensaure Kalk im krystallisirten Zustande, im Jurakalkstein da-

gegen im dichten Zustande, wo er dann oft ein sehr hartes Gestein bildet; in der Kreide ist der kohlensaure Kalk locker erdig.

Der Thon ist hauptsächlich Thonerde-Silicat, welches fast stets etwas Kalisilicat enthält. Die Thonschichten zeichnen sich dadurch aus, daß sie wasserdicht sind; indem sie die durch die oberen Schichten herabdringenden Gewässer nicht weiter hindurchlassen, bilden sich gewöhnlich beträchtliche Wasseransammlungen an ihrer Oberfläche.

Mit dem Thon mengt sich oft kohlensaurer Kalk in nicht unbedeutender Menge; solche Gemenge nennt man Mergel.

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk oder Anhydrit, und der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, oder der Gyps, bilden bisweilen wirkliche Schichten in den secundären Formationen, sonst aber kommen sie nur in einzelnen Lagern vor, die sich zwischen andere Gesteine eingeschoben haben und im Ganzen eine stark abgeplattete Linsenform zeigen.

§ 285. Die secundären Gesteine sind aus der Masse des Urgebirges gebildet, indem Theile desselben losgelöst und durch die Gewässer fortgeführt wurden; gleichzeitig mit der äußeren mechanischen Verwandlung mußte aber auch durch Einwirkung von Luft und Wasser auf diese Massen eine innere chemische Veränderung in den Massen vor sich gehen. Aus dem Feldspath mußten sich Thon und alkalische Salze bilden; aus dem Glimmer Thon und Kalksalze; der Quarz lieferte den Sand und die Sandsteine. Das Dasein organisirter Wesen, der Pflanzen oder der Thiere, übte nothwendig einen großen Einfluß bei diesen chemischen Verwandlungen aus. Die Kohle, welche wir in Schooße der Erde finden, existirte wahrscheinlich als Kohlensäure in der Atmosphäre. Die Pflanzen haben diese Kohlensäure aufgenommen und, wie sie es noch jetzt thun, dieselbe zersetzt in Kohle, um sie zu assimiliren, und in Sauerstoff, den sie wieder entwickelten. Die Thiere sammelten die aufgenommenen Kalksalze, die sich hauptsächlich in kohlensauren Kalk verwandelten. So entstanden wahrscheinlich die in allen Formationen reichlichen Kalksteinlager; sie sind zertrümmerte, oft gänzlich zermalmte Muschelschalen. Manchmal haben sich die Formen dieser Muscheln aber auch gut erhalten und manche Kalk-

steine werden nur aus deutlichen Lagern von Muscheln gebildet, deren Arten sich noch heute mit aller Schärfe bestimmmen lassen

Man hat in der neuesten Zeit erst entdeckt, daß viele kieselige Gesteine durchaus nur aus den Kieselpanzern gewisser mikroskopischer Infusorien gebildet sind.

Geologische Eintheilung der Formationen.

§ 286. Die folgende Uebersicht giebt die Reihenfolge der jetzt angegebenen Formationsgruppen, mit Angabe der hauptsächlichen Gesteine, woraus sie bestehen, und des Erhebungssystems, was sie charakterisirt. Die Formationen sind darin in absteigender Ordnung gereiht, indem nämlich mit den jüngsten begonnen wird.

1ste Gruppe. — Contemporäne Bildung.

	Alluvionsmassen der Flußthäler und Meeresufer. Die brennenden und erloschenen Vulkane der Neuzeit. Die großen Vulkane der Anden sind in dieser Periode erhoben.

Tertiärformation.

2te Gruppe. — Obere Tertiärformation.

System der Hauptkette der Alpen	Alte Sandschichten und Alluvionsmassen, Tuffmassen mit fossilen Knochen. Die trachytischen und basaltischen Eruptionen gehören größtentheils in diese Periode.

3te Gruppe. — Mittlere Tertiärformation.

System der westlichen Alpen	Süßwasserkalk, manchmal viel Kieselsubstanz enthaltend, wodurch gewisse Mühlsteinlager gebildet werden; oft Braunkohlen enthaltend. Sandstein von Fontainebleau.

Formation	System	Gesteine
	4te Gruppe. — Untere Tertiärformation.	
Tertiärformation.	System der Inseln Corsica und Sardinien . .	Mergel mit Gyps, Knochenreste von Säugethieren. Grobkalk. Plastischer Thon mit Braunkohle.
	5te Gruppe. — Obere Kreideformation.	
Secundärformation.	System der Ketten der Pyrenäen u. der Apenninen	Mächtige Kalkablagerungen: die Kreide, mit Einlagerungen von Feuerstein.
	6te Gruppe. — Untere Kreideformation.	
	System des Monte Viso	Kreidetuff der Touraine. Sandstein, meist grünlich, deshalb grüner Sandstein genannt, oder auch Quadersandstein. Eisenhaltiger Sand.
	7te Gruppe. — Juraformation.	
	System der Côte-d'Or.	Kalksteinlager, mehr oder weniger fest und mergelig, wechselnd mit Thonlagern. Man faßt die obere Lagerfolge zusammen unter dem Namen: Oolithenkalk, die untern nennt man Lias. Sandsteine unter dem Lias.
	8te Gruppe. — Triasformation.	
	System des Thüringer Waldes	Bunte Mergel, oft Lager oder Stöcke von Gyps und Steinsalz einschließend; der Keuper. Sehr muschelreiche Kalksteine: der Muschelkalk. Sandsteine von verschiedenen Farben: der bunte Sandstein.

	9te Gruppe. – Formation des Vogesen-Sandsteins.	
Secundärformation.	System des Rheins . .	Puddingsteine und Sandsteine.
	10te Gruppe. – Penninische Formation.	
	System der Niederlande und des Wallis. . . .	Ablagerungen von Kalkstein mit Schiefer gemengt, die man Zechstein nennt. Ablagerungen von Puddinggesteinen und Sandstein, der den Namen des neueren rothen Sandsteins führt.
	11te Gruppe. – Steinkohlenformation.	
Uebergangsformation.	System von Nordengland.	Sandstein, Schiefer mit Steinkohlenlagen und Sphärosiderit (kohlensaurem Eisenorydul.) Kohlenkalkstein, oder blauer Kalkstein mit Steinkohlenschichten.
	12te Gruppe. – Devonische Formation.	
	System der Belchen der Vogesen und der Hügel der Normandie. . . .	Mächtige Sandsteinlager, alter rother Sandstein genannt, Lagen von Anthracit enthaltend.
	13te Gruppe. – Silurische Formation.	
	. . . .	Kalkstein, Dachschiefer, grobkörniger Sandstein, Grauwacke genannt.
	14te Gruppe. – Cambrische Formation.	
	System von Westmoreland in Nordengland und vom Hundsrück. .	Dichter Kalkstein. Thonschiefer. Hier nehmen die Gesteine oft schon krystallinische Textur an.
	15te Gruppe. – Urgebirge.	
Urgebirge.	. . . .	Granit und Gneis, welche die Hauptmasse des Erdinneren bilden, so weit dieses unseren Beobachtungen zugänglich ist.

Gänge und Lager.

§ 287. Wir sahen oben, wie durch das Erkalten der äußeren Erdkruste zahlreiche Risse und Spalten in derselben entstehen mußten. Solche Spalten waren nicht immer weit genug, um der flüssigen inneren Masse zu gestatten, darin aufzusteigen und bis zur Oberfläche emporzusteigen. Oft spalteten die Schichten nur nach verschiedenen Richtungen und diese Spalten füllten sich später mit sehr verschiedenen Substanzen, welche dorthinein entweder dampfförmig aus der Tiefe aufsteigend gelangten, oder in aufgelöstem Zustande durch Wasser von der Oberfläche oder aus dem Innern dahin geführt und abgesetzt wurden.

Solche ausgefüllte Spalten nennt man Gänge. Die Gänge enthalten oft nur erdige Substanzen, als: kohlensauren Kalk, schwefelsauren Baryt, Quarz; sie haben dann weniger Interesse. Oft sind sie aber ganz erfüllt mit metallischen Substanzen und erlangen dann eine große Wichtigkeit. Die metallführenden Gänge finden sich meistens im Urgebirge oder in den ältesten stratificirten Formationen. Die Uebergangsformation enthält die hauptsächlich ausgebeuteten Gänge.

Selten findet sich ein einzelner Gang ganz isolirt; meistens treten sie in einer und derselben Gegend sehr zahlreich auf, und man beobachtet dann meistens eine fast parallele Richtung unter ihnen. Figur 290 zeigt einen Durchschnitt eines solchen Gangsystems. Die Aehnlichkeit der in den einzelnen Gängen enthaltenen Mineralsubstanzen läßt auf

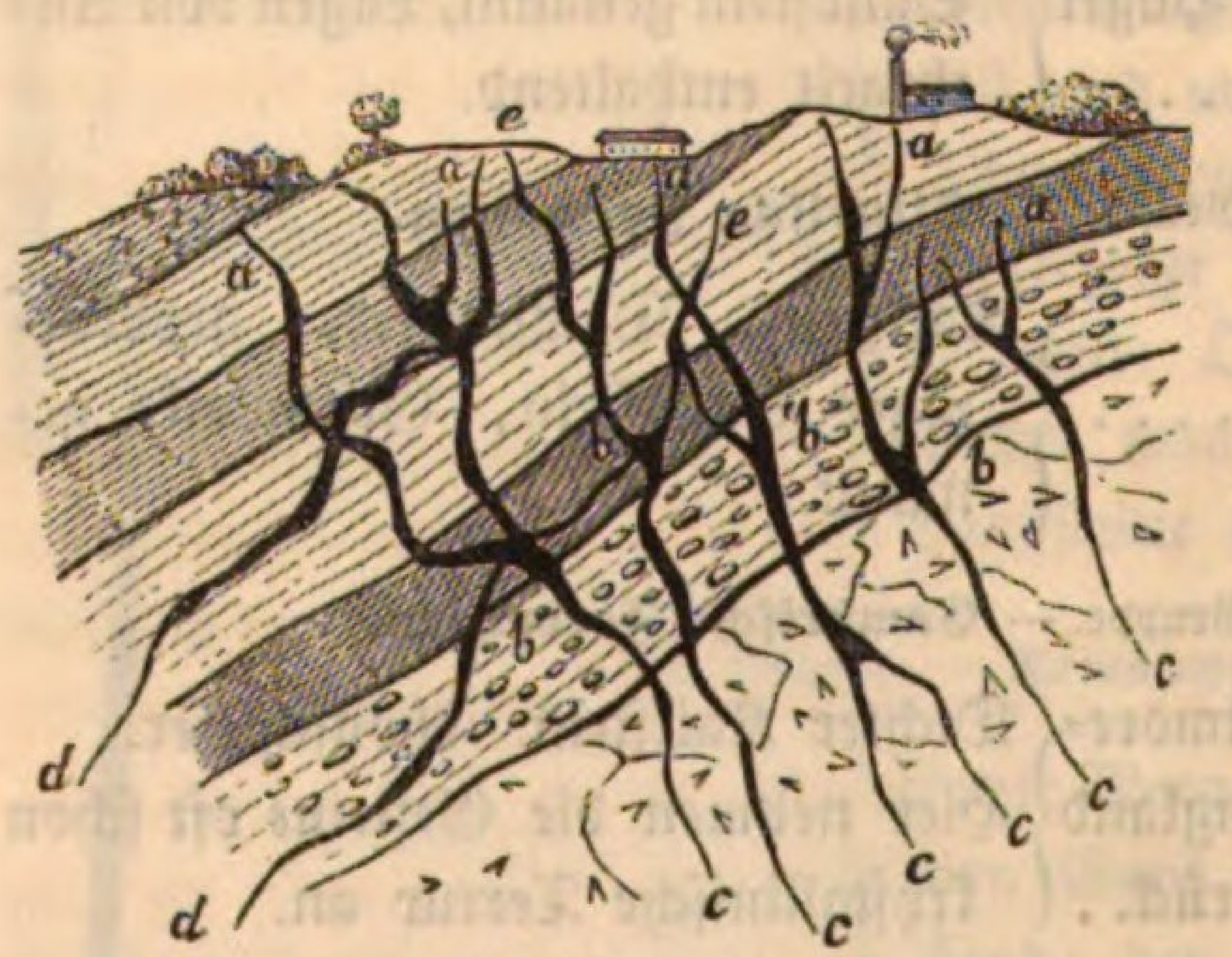


Fig. 290.

ihren gemeinsamen und gleichen Ursprung schließen. Oft wird ein Gangsystem von einem zweiten Systeme (Fig. 290) durchschnitten, welches in Betreff der darin enthaltenen Mineralien eine große Verschiedenheit von dem ersten System zeigt. Die Gänge des zweiten Systems nennt man dann Kreuzgänge.

Selten ist ein Gang mit dem metallischen Mineral ganz ausgefüllt, sondern meistens bildet dieses mehr oder minder regelmäßige Fäden a b c d e f g, inmitten einer krystallinischen steinigen Masse, die den Gang ausfüllt (Fig. 291). Die Dicke des Metallfadens ist an verschiedenen Punkten des Ganges ungleich, während sie an einzelnen Punkten sehr beträchtlich ist, wird sie an andern sehr gering, ja er verschwindet oft gänzlich. Die steinigen Mineralien, welche die metallische Substanz von der Gesteinswand des Ganges trennen, bilden die **Salbänder** des Ganges.

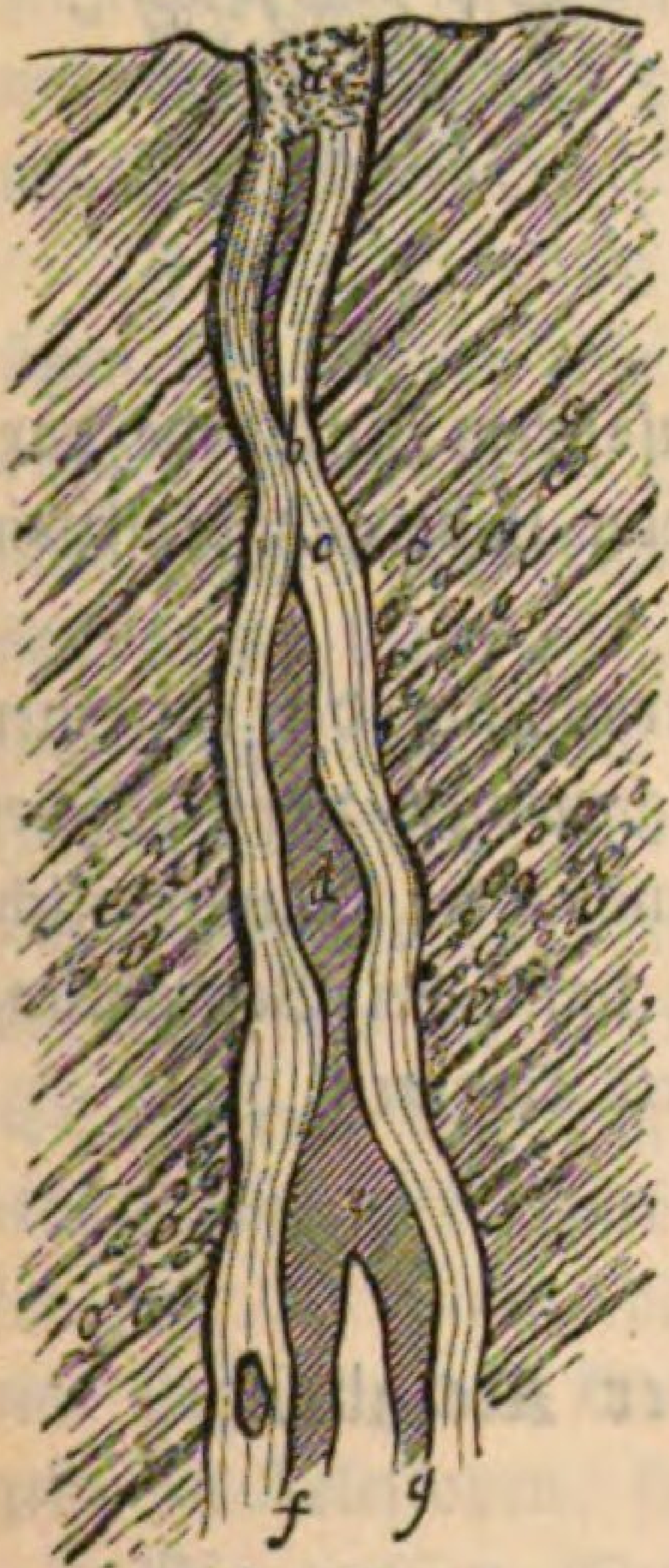
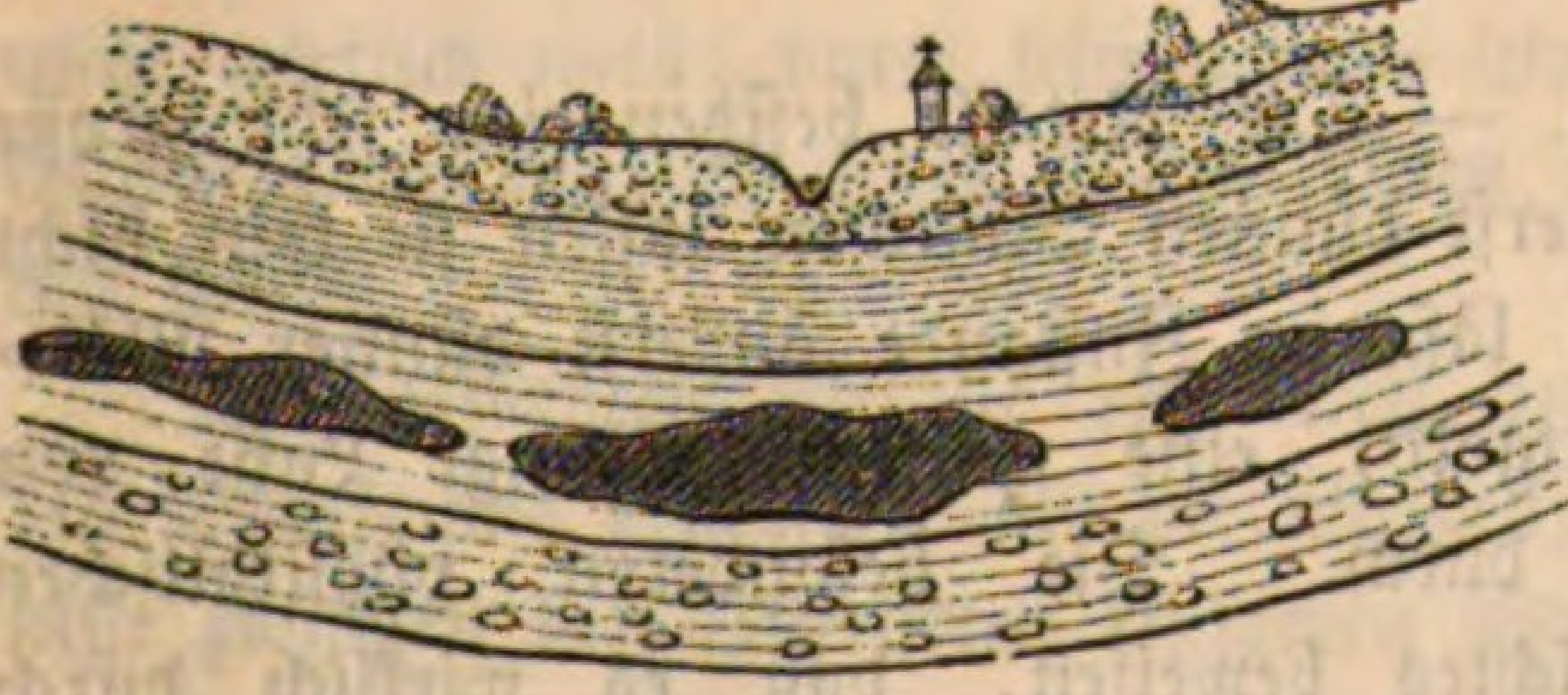


Fig. 291.

Geht ein Gang bis zu Tage aus, so giebt er sich an der Oberfläche entweder als eine hervorstehende Mauer zu erkennen, wenn die Substanz, woraus er besteht, härter als das angrenzende Gestein ist, oder durch eine vertiefte Längsfurche, wenn der entgegengesetzte Fall statt findet. In diesem Ende des Ganges, dem Ausgehenden, sind die ihn bildenden Substanzen durch chemische Zersetzungen oft verändert.

§ 288. In gewissen stratificirten Formationen haben sich durch die auflösende Kraft unterirdischer Gewässer zahlreiche Höhlen gebildet. Solche Höhlen finden sich in allen stratificirten Schichten; meistens haben sie sich nachher mit neuen Substanzen erfüllt, die dann sehr verschieden vom umgebenden Gestein sind. Solche ausgefüllte Höhlen nennt man **Lager**. So entstanden die La-


Fig. 292.

ger oder Stöcke von Steinsalz im Muschelkalk und in den bunten Mergeln des Keupers (Fig. 292).

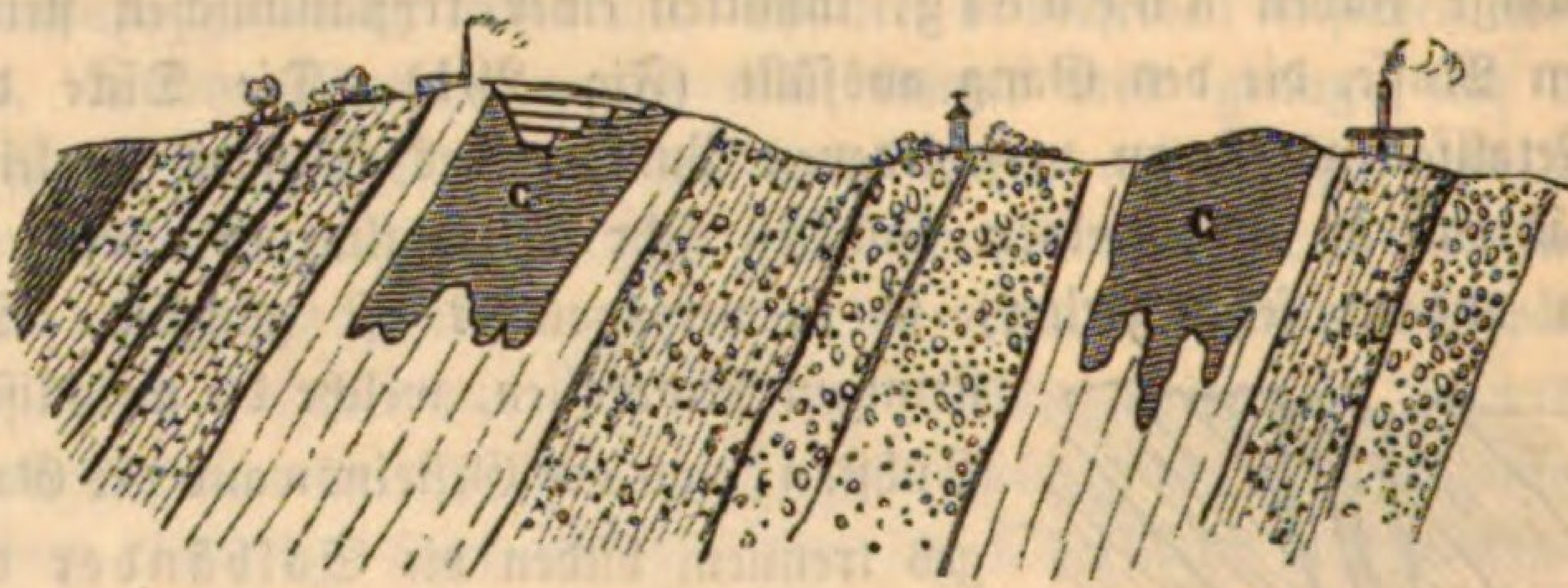


Fig. 293.

Fig. 293 stellt Lager C, C, von kohlensaurem Zinkoxyde dar, welche sich im oberen Theile einer Schicht von Uebergangskalkstein gebildet haben.

§ 289. Bevor wir zur speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle übergehen, wollen wir kurz die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer hauptsächlichsten Verbindungen aufstellen. Wir werden dann bei Betrachtung der einzelnen Metalle um so rascher vorwärts kommen.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

§ 290. Die physikalischen Eigenschaften der Metalle, deren Betrachtung hier von Wichtigkeit ist, sind folgende: ihre Undurchdringlichkeit oder Opacität, ihr Glanz, ihre Farbe, ihre Krystallisation, ihre Geschmeidigkeit, ihr Leitungsvermögen und ihre Capacität für die Wärme.

§ 291. Opacität. — Die Metalle besitzen eine sehr große Opacität, selbst in äußerst dünnen Blättchen lassen sie kein Licht durch. Nur das Gold läßt im Zustande äußerst dünner Blättchen, wie z. B. Blattgold, eine merkliche Menge Licht von schön grüner Farbe durch. Die besonderen physikalischen Eigenschaften dieses Lichtes beweisen, daß es wirklich durch eine Metallschicht durchgegangen ist und nicht etwa einfach durch

kleine Risse, welche das Blättchen beim Schlagen bekommen haben könnte.

§ 292. Glanz. — Jedes Metall zeigt, wenn es durch Druck oder Schmelzung in eine fest zusammenhängende Masse vereinigt ist, einen eigenthümlichen, schwer zu beschreibenden, doch allgemein bekannten Glanz. Im feingepulverten Zustande oder als fein zertheilte Niederschläge bieten sie diesen Glanz nicht dar; er zeigt sich aber sogleich, wenn man eine solche pulverige Substanz mit dem Polirstahl oder sonst einem sehr harten und gut polirten Körper reibt.

§ 293. Farben der Metalle. — Die meisten Metalle besitzen als Pulver eine mehr oder weniger dunkele graue Farbe; im dichten und polirten Zustande erscheinen sie weißer. Einige Metalle besitzen aber eine ganz bestimmte Farbe: Kupfer und Titan sind roth, Gold ist gelb. Legirungen von Metallen, welche für sich weiß oder grau sind, zeigen auch eine graue oder weiße Farbe. Enthält eine Legirung ein gefärbtes Metall, so nähert sich die Farbe derselben der Farbe dieses Metalles, wenn es in der Legirung in einem beträchtlichen Verhältnisse vorhanden ist. So hat eine Legirung aus ⅔ Kupfer und ⅓ Zink, das Messing, eine schöne gelbe Farbe; ebenfalls zeigt eine Legirung aus 90 Kupfer und 10 Zinn, die Bronze, eine gelbe Farbe. Dagegen ist eine Legirung von 66 Kupfer und 33 Zinn, das Metall zu Spiegeln an Teleskopen, fast ganz weiß.

Die weißen Metalle reflectiren die verschiedenen einfachen Strahlen des Spectrums fast ganz in denselben Verhältnissen, nach welchen sie im weißen Lichte verbunden sind. Indessen sind diese Verhältnisse nicht genau dieselben, auch sind sie verschieden je nach dem Einfallswinkel der Lichtstrahlen; die Metalle sind also nicht wirklich weiß; durch sehr genaue Versuche läßt sich auch erkennen, daß wirklich jedes Metall einen eigenthümlichen Farbenton besitzt.

Die gefärbten Metalle reflectiren gewisse einfache Strahlen des Spectrums reichlicher als die übrigen; da nun die Verhältnisse zwischen den reflectirten einfachen Strahlen mit der Incidenz des Lichtes sich ändern, so folgt daraus, daß die Farbenuancen

dieser Metalle anders erscheinen, je nachdem man den Blick mehr oder weniger schief auf sie fallen läßt.

Alle Metalle reflectiren die verschiedenen einfachen Strahlen, welche unter sehr kleinen Incidenzen auf ihre Oberfläche einfallen in demselben Verhältnisse, so daß sie alle weiß erscheinen, wenn man den Einfallswinkel des Lichtes möglichst klein wählt. Die Verschiedenheit ihres Reflectionsvermögens für die verschiedenen einfachen Strahlen wird dann aber um so größer, je mehr der Einfallswinkel wächst und die Metalle nehmen dann eine deutliche Farbe an. Es leuchtet ein, daß diese Farbe schärfer hervortreten muß, wenn man den Lichtstrahl, statt einmal, mehrere Male nach einander reflectiren läßt. Metalle, welche sonst ungefärbt erscheinen, nehmen dann eine deutliche Farbe an. Um diesen Versuch zu machen, genügt es, daß man zwei Spiegel aus dem zu prüfenden Metalle parallel mit einander aufstellt, und man einen Lichtstrahl untersucht, der mehrmals nacheinander von ihrer Oberfläche unter einem Winkel von nahe an 90° reflectirt ist.

Nach einer einzigen normalen Reflexion erscheint das Kupfer orangeroth; aber $^{9}/_{10}$ des reflectirten Lichtes besteht noch aus weißem Lichte, so daß die Farbe noch sehr matt erscheint. Nach 10 aufeinander folgenden Reflexionen ist die Farbe des Kupfers schön intensivroth, sie enthält dann nur noch $^{2}/_{10}$ weißes Licht.

Die Bronze der Glocken hat eine schwache orangegelbe Farbe, nach 10 successiven Reflexionen ist das Licht intensiv roth und enthält nur noch $^{2}/_{10}$ weißes Licht.

Messing, was nach der ersten Reflexion eine sehr deutliche gelbe Farbe zeigt, erscheint nach 10 Reflexionen orangegelb; jedoch enthält das Licht dann noch $^{6}/_{10}$ weißes Licht.

Silber erscheint nach einer Reflexion des Lichtes vollkommen weiß, aber nach 10 Reflexionen erhält das Licht einen zwar schwachen, aber doch deutlichen rothen Stich, obgleich es noch mit $^{6}/_{10}$ weißen Lichtes gemengt ist; seine Farbe ist dann ungefähr die, welche die Bronze der Glocken nach der ersten normalen Reflexion zeigt.

Zink ist bei einmaliger Reflexion weiß, nach 10 Reflexionen nimmt es einen indigblauen Stich an, freilich noch schwach, weil das reflectirte Licht dann noch $^{8}/_{10}$ weißes Licht enthält.

Stahl zeigt nach 10 Reflexionen einen violetten Teint, obgleich noch schwach, weil der Strahl dann noch 0,97 weißes Licht enthält.

Das Spiegelmetall, weiß nach der ersten Reflexion, erscheint deutlich roth nach 10 Reflexionen.

Die Kenntniß der Farbenänderungen, welche das Licht erleidet, wenn es mehrmals von der Oberfläche der Metalle reflectirt wird, ist deshalb von Wichtigkeit, wenn man sich Rechenschaft geben will über die verschiedenen Farbennüancen, welche das Innere eines etwas tiefen und polirten Metallgefäßes darbietet.

Die Farbe, welche das weiße Licht annimmt, wenn es mehrmals von der polirten Oberfläche der Metalle reflectirt wird, erlaubt uns mit Sicherheit auf die Farben zu schließen, welche die Metalle bei durchfallendem Lichte zeigen würden, wenn man sie in so dünnen Blättchen erhalten könnte, daß sie etwas Licht durchließen. Diese Farbe müßte nothwendig die complementäre zu der im vielfach reflectirten Lichte herrschenden Farbe sein. So zeigt das von der Oberfläche des polirten Goldes 10 mal reflectirte Licht eine schön rothe Farbe. Die complementäre Farbe zum Roth ist Grün; und in der That ist das Licht, welches das Gold in sehr dünnen Blättchen durchläßt, schön grün.

§ 294. Krystallisation der Metalle. — Alle Metalle sind der Krystallisation fähig, nur ist es nicht immer leicht, die erforderlichen günstigen Bedingungen herzustellen, unter denen sie regelmäßige Formen annehmen. Die natürlich gediegen vorkommenden Metalle sind oft sehr schön krystallisirt, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer. Einige Metalle krystallisiren schon, wenn man sie nach dem Schmelzen langsam erkalten läßt Damit die gebildeten Krystalle nicht in die erstarrende Masse eingeschlossen werden, verfährt man hiebei, wie beim Schwefel (§ 125). Wismuth kann man so sehr schön krystallisirt erhalten. Auch Antimon, Blei und Zinn lassen sich so krystallisiren, doch schwieriger.

Bisweilen geht eine Krystallisation in der festen Masse eines Metalles vor sich, wenn es lange einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. So findet man oft deutliche Krystalle im Innern dicker

Eisenmassen, welche bei der Construction unserer metallurgischen Oefen lange gedient hatten.

Viele Metalle nehmen Krystallform an, wenn man sie sich langsam aus einer Auflösung abscheiden läßt, vorzüglich unter dem Einflusse electrochemischer Kräfte. Taucht man z. B. in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zwei Kupferplatten, welche mit den beiden Polen einer Säule in Verbindung gesetzt sind, so bedeckt sich die Platte des negativen Poles mit Krystallen von metallischem Kupfer, während die Masse der positiven Platte nach und nach aufgelöst wird. Bisweilen sind die Krystalle so klein, daß man sie nur mit der Lupe erkennen kann, andere Male erhält man sie größer entwickelt.

Das krystallinische Gefüge der Metalle ist von großem Einfluß auf ihre Zähigkeit; wo jenes sehr entwickelt ist, da zeigen die Metalle nur sehr geringe Zähigkeit und sind meistens spröde.

Fast alle Metalle zeigen, wenn sie nach dem Schmelzen langsam erkaltet sind, entweder auf ihrer Oberfläche oder im Inneren Spuren von Krystallisation; aber ihre Textur verändert sich sehr bei ihrer Bearbeitung. Durch Hämmern oder Walzen werden die Molecüle, welche sich krystallinisch geordnet hatten, in andere Lagen gezwängt, wodurch die physikalischen Eigenschaften eines Metalles merklich verändert werden und zwar oft sehr vortheilhaft für ihre technische Anwendung.

Die gewöhnlichste Krystallform der Metalle ist das regelmäßige Oktaeder oder der Würfel. Das Antimon krystallisirt indessen in Rhomboedern. Bei Betrachtung der einzelnen Metalle werden wir ihre Krystallform angeben.

§ 295. Geschmeidigkeit — Beim Hämmern der Metalle sieht man, wie sich einige dadurch in dünne Blättchen ausplatten lassen, während andere dabei in Stücke zerspringen; jene ersteren nennt man geschmeidige Metalle; diese letzteren spröde Metalle.

Um die Metalle zu dünnen Blättern, zu Blech, auszuplatten, bedient man sich entweder der Hammerwerke oder der Walzwerke.

Das Walzwerk besteht aus zwei metallischen Cylindern, die horizontal über einander liegen. Man läßt diese Cylinder mit

gleicher Geschwindigkeit sich drehen und zwar in dem durch die in Fig. 294 angedeuteten Sinne. Die Cylinder lassen sich in verschiedener Weite von einander aufstellen; doch einmal gestellt, halten sie die gegebene Stellung unverrückt ein. Man stellt sie in

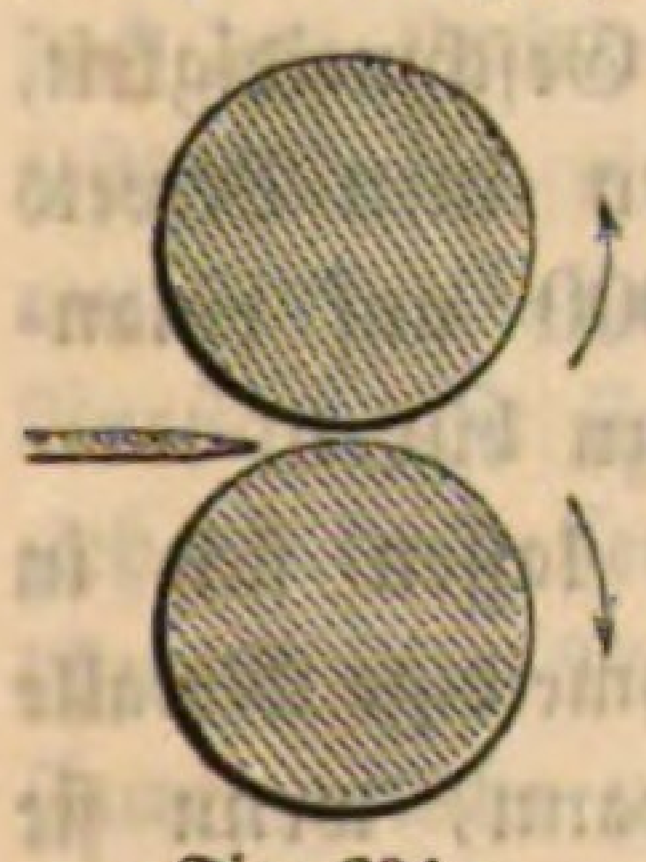


Fig. 294.

einem etwas geringeren Abstande von einander fest, als die Dicke der Platte beträgt, die man erhalten will. Man bringt nun die Platte, welche man zuvor an dem einen Rande soweit verdünnt hat, daß man sie zwischen die beiden Cylinder einführen kann, zwischen dieselben. Sie ist nun gezwungen, der Bewegung der Cylinder zu folgen und sich also so stark auszubreiten, daß sie nur eine Dicke behält, welche dem Abstande der Cylinder gleich ist. Man stellt die Cylinder darauf näher und läßt die Platte nochmals durchgehen, so erhält man stets dünnere Bleche.

Einige Metalle lassen sich schon kalt auswalzen, andere müssen vorher mehr oder weniger erhitzt werden.

Während das Metall so gezwungen wird, sich auszuplatten, erleidet es eine merkliche Veränderung in der Anordnung seiner Molecüle, wodurch oft seine physikalischen Eigenschaften bedeutend verändert werden, vorzüglich aber seine Geschmeidigkeit. Es wird härter und spröder; setzte man das Walzen weiter fort, so würden die Bleche unfehlbar zerspringen und zerreißen. Man sagt dann, das Metall hat sich gehärtet. Man giebt ihm dann seine frühere Streckbarkeit dadurch wieder, daß man es zum Rothglühen erhitzt und langsam erkalten läßt. Bei dieser Operation, dem Ausglühen des Metalles, nehmen die Molecüle unter dem Einflusse der Wärme wieder ihre normale Lage gegen einander an, und man kann die Bleche dann von neuem durch die Walzen gehen lassen.

Ob die Metalle geschmeidig sind oder nicht, hat sich nur bei den Metallen entscheiden lassen, die man im Zustande völliger Reinheit darauf prüfen konnte; denn die Beimengung fremdartiger Stoffe verändert meistens die Geschmeidigkeit schon, wenn auch die Quantität der Beimengung nur sehr gering ist.

Die entschieden geschmeidigen und streckbaren Metalle sind folgende:

Silber, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Nickel, Gold, Palladium, Platin, Blei, Kalium, Natrium, Zink.

Gold und Silber besitzen eine sehr große Geschmeidigkeit, wovon die außerordentlich dünnen Blattgoldhäutchen einen Beweis liefern. Sie sind so dünn, daß man ihrer 10000 auf einander legen müßte, um die Dicke eines Millimeters zu bilden.

§ 296. Der Drathzug. — Gewisse Metalle lassen sich in Form von sehr feinem Drath erhalten. Nur geschmeidige Metalle bieten diese Eigenschaft dar, aber auch diese nur dann, wenn sie zugleich einen gewissen Grad von Zähigkeit besitzen, so daß sie nicht zerreißen durch die Kraft des Zuges, der man sie unterwerfen muß, um sie zu Drath auszuziehen.

Der Drathzug besteht aus einer Stahlplatte, worin sich kreisrunde Löcher befinden, deren Durchmesser stets kleiner und kleiner sind. Die Ränder dieser Löcher sind scharf geschliffen. Man giebt dem Metallstabe, welchen man ausziehen will, einen nur wenig größeren Durchmesser, als den des weitesten Loches im Drathzuge, No. 1. Das eine Ende des Stabes ist soweit verdünnt, daß man es durch das Loch No. 1 durchstecken kann, dieses Ende wird dann von einer Zange erfaßt und so der Stab durch einen kräftigen Zug durch das Loch hindurchgezogen. Nothwendig muß sich der Stab dabei verlängern und verdünnen. Man läßt ihn dann nacheinander durch die stets engeren Löcher No. 2, 3, 4 hindurchgehen.

Die Metalle härten sich bei dieser Operation, wie beim Walzen, weßhalb sie von Zeit zu Zeit wieder ausgeglüht werden müssen, um ihnen ihre frühere Streckbarkeit wieder zu geben.

Sehr reine Metalle und gewisse Legirungen lassen sich so in sehr feinen Drath ausziehen. Die äußerste Feinheit kann man indessen auf diese Weise den Dräthen nicht geben, weil nämlich ein Punkt eintritt, wo die Zähigkeit des dünnen Drathes nicht mehr groß genug ist, um der zum weiteren Ausziehen erforderlichen Kraft des Zuges widerstehen zu können und also nicht zu zerreißen. Mit Hülfe verschiedener Kunstgriffe kann man indessen

dann noch viel feinere Dräthe erhalten. Wir wollen hier nur ein Verfahren angeben, nach dem man Platindräthe, so fein wie Spinnenfäden erhalten hat.

Man durchbohrt einen silbernen Cylinder in seiner Achse, so daß das Loch etwa 1 bis 2 Millimeter im Durchmesser hat, befestigt darin einen Platindrath von derselben Weite, und zieht nun den Cylinder auf dem Drathzuge aus. Mit der nöthigen Vorsicht läßt sich dieser Silbercylinder zu sehr feinem Drath ausziehen, in dessen Achse sich ein Platindrath befindet, der noch viel dünner ist. Man legt diesen Drath nun in schwache Salpetersäure, welche nur die Silberhülle auflöst und den centralen Platindrath unangegriffen zurückläßt.

Die folgende Uebersicht zeigt die Metalle, geordnet nach der Leichtigkeit, mit der sie Walzwerk und Drathzug passiren:

Im Walzwerke: 1. Gold, 2. Silber, 3. Kupfer, 4. Zinn, 5. Platin, 6. Blei, 7. Zink, 8. Eisen, 9. Nickel.

Im Drathzuge: 1. Gold, 2. Silber, 3. Platin, 4. Eisen, 5. Nickel, 6. Kupfer, 7. Zink, 8. Zinn, 9. Blei.

Man sieht, daß beide Reihen beträchtlich von einander verschieden sind.

§ 297. Zähigkeit. — Die Eigenschaft der Zähigkeit legen wir dann einem Metalle bei, wenn es ziemlich beträchtlichen Kräften, die es zu zerreißen streben, Widerstand zu leisten vermag. Sie findet sich bei den einzelnen Metallen in sehr verschiedenem Grade. Um diesen Grad zu bestimmen, wählt man Dräthe aus den zu vergleichenden Metallen, die genau gleichen Durchmesser besitzen, indem sie zuletzt alle durch dasselbe Loch des Drathzuges gezogen sind. Man hängt nun gleich lange Stücke der Dräthe an einem festen Punkte auf, und befestigt am andern Ende des Drathes ein Brett, welches man nach und nach stets mehr belastet. Man kann so die schwächste Last bestimmen, die das Zerreißen des Drathes bewirkt. Man kann dies Gewicht als ein Maaß für den Widerstand gegen das Zerreißen oder für die Zähigkeit des Metalls betrachten.

Man findet auf diese Weise, daß die Metalle sehr verschiedene Zähigkeit besitzen. Die folgende Tabelle giebt die geringsten

Gewichte an, welche einen Drath von 2 Millimeter Durchmesser zu zerreißen vermögen; es sind darin nur die geschmeidigen Metalle zusammengestellt und geordnet nach ihrer abnehmenden Zähigkeit:

Eisen	250 Kilogr.	Gold	68 Keligr.
Kupfer	137 „	Zink	50 „
Platin	125 „	Nickel	48 „
Silber	85 „	Zinn	16 „

Blei . . . . . 12 Kilogr.

Die Zähigkeit der Metalle ist eine von den Eigenschaften der Metalle, welche auf ihre technische Anwendungen von größtem Einflusse ist; sie schwankt oft bei demselben Metalle bedeutend, je nach seiner Reinheit und der Art, wie das Metall bearbeitet ist; die sehr verschiedenen Werthe, welche man für die Zähigkeit des nämlichen Metalls findet, wenn man sie mit Dräthen von gleichem Durchmesser, aber von verschiedenen Qualitäten bestimmt, beweisen jene Verschiedenheit.

Wenn ein Metalldrath durch allmählig zunehmende Gewichte angespannt wird, so tritt eine Veränderung des Drathes ein, die deutlich den Gewichten proportional ist, welche er trägt; nimmt man dann allmählig diese Gewichte wieder fort, so nimmt der Drath wieder dieselbe Länge an, die er vorher bei gleicher Belastung zeigte. Für jeden Drath gilt dieser Satz aber nur bis zu einem gewissen Werthe der Last; wird diese noch weiter vermehrt, so erfolgt eine bleibende Verlängerung des Drathes, die auch nach Wegnahme der Last nicht wieder verschwindet. Man sagt dann, die Grenze der normalen Elasticität des Drathes sei überschritten. Dies Maximum der Last ist oft viel kleiner als dasjenige, wodurch der Drath zerrissen wird. Man darf bei Constructionen niemals einen Drath oder Stab bis zu dieser Grenze belasten, denn der Drath würde sich unter dem lange fortgesetzten Einflusse des Zuges schnell verändern und nach einiger Zeit würde er zerreißen durch eine Last, die viel kleiner sein kann, als die, welche er anfangs mit Leichtigkeit trug.

§ 298. Leitungsvermögen für die Wärme. — Die Metalle leiten die Wärme mit verschiedener Leichtigkeit. Die Be-

achtung dieser Eigenschaft ist von Wichtigkeit für gewisse Anwendungen der Metalle, z. B. bei der Verfertigung von Kesseln zum Abdampfen von Flüssigkeiten. Die Flüssigkeitsmenge, welche in einer gegebenen Zeit verdampft, hängt nothwendig vom Leitungsvermögen des Metalls ab, woraus der Kessel besteht; denn Kessel, von gleicher Form und Dicke, aus verschiedenem Metall, werden in der nämlichen Zeit um so mehr Wärme durchgehen lassen, je besser das Metall die Wärme leitet.

In folgender Tabelle sind die Metalle nach ihrem abnehmenden Wärmeleitungsvermögen zusammengestellt; die beistehenden Zahlen sind annäherungsweise proportional jenem Vermögen.

Gold	200	Zink	73
Silber	195	Zinn	61
Kupfer	180	Blei	36
Eisen	75		

§ 299. Wärmecapacität. — Um gleiche Gewichtsmengen verschiedener Metalle von einer bestimmten Temperatur bis zu einer bestimmten höheren zu erhitzen, sind sehr verschiedene Mengen von Wärme erforderlich. Setzen wir die Wärmemenge, welche 1 Kilogramm Wasser erfordert, um von 0° bis auf 100° erhitzt zu werden, = 1,000, so ist die, wodurch 1 Kilogr. der verschiedenen Metalle dieselbe Temperaturerhöhung erfährt, durch die folgenden Zahlen ausgedrückt:

Eisen	0,1138	Blei	0,0314
Nickel	0,1086	Wismuth	0,0308
Kobalt	0,1070	Zinn	0,0562
Zink	0,0955	Antimon	0,0508
Cadmium	0,0567	Platin	0,0324
Silber	0,0570	Palladium	0,0593
Gold	0,0324		

Chemische Eigenschaften der Metalle.

§ 300. Wir wollen hier einige Betrachtungen über das Verhalten der Metalle gegen die Metalloide anstellen, so wie über die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen, welche sie mit diesen Körpern bilden.

Wirkung des Sauerstoffs auf die Metalle.

§ 301. Man hat zwar von allen Metallen Verbindungen mit Sauerstoff dargestellt; jedoch ist die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den einzelnen Metallen sehr verschieden. Einige, wie Kalium und Natrium, verbinden sich direkt mit Sauerstoff, selbst bei den niedrigsten Temperaturen; andere, wie Gold und Platin, haben eine so schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß sie sich unter keinen Umständen direkt mit diesem Körper verbinden, so daß man ihre Oxyde nur auf Umwegen erhalten kann. Jene ersten halten den Sauerstoff noch in den höchsten Temperaturen zurück, während diese letzteren ihren Sauerstoff leicht abgeben, wenn man ihre Oxyde erhitzt.

Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff läßt sich auf verschiedenen Wegen bestimmen:

1. Nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffgas bei verschiedenen Temperaturen.
2. Nach der mehr oder weniger leichten Reduction ihrer Oxyde zu Metall.
3. Nach der Zersetzung, welche sie auf ein und dasselbe Oxyd ausüben unter verschiedenen Umständen. Wasser ist gewöhnlich dies Oxyd, worauf man die verschiedenen Metalle wirken läßt. Gewisse Metalle zersetzen das Wasser schon bei einer Temperatur von 0°; andere zersetzen es erst bei Temperaturen über 50 oder 60° bemerklich; einige verlangen 100°; und noch andere zersetzen erst bei Rothglühhitze den Wasserdampf; es giebt endlich noch einige, die das Wasser bei keiner Temperatur zersetzen, welche wir in unsern Oefen hervorbringen können.
4. Nach der Zersetzung, welche die Metalle auf Wasser ausüben bei Anwesenheit starker Säuren. Viele Metalle zerlegen, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, das Wasser schon in der Kälte, andere dagegen zersetzen es unter diesen Umständen selbst in der Wärme nicht. Diese Eigenschaft hängt nicht bloß von der Stärke der Verwandtschaft zwischen dem Metalle und dem Sauerstoff ab, sondern hauptsächlich von der basischen Verwandtschaft des Metalloxydes zur Säure (§ 69).

Aus diesem Gesichtspunkte hat man die Metalle in 6 Gruppen getheilt:

Erste Gruppe. — Metalle, welche den Sauerstoff bei allen Temperaturen, selbst bei den höchsten, absorbiren und das Wasser auch bei den niedrigsten Temperaturen unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzen. Diese sind:

Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium.

Man nennt die 3 ersten: Die Metalle der Alkalien, und die 3 letzten: Metalle der alkalischen Erden.

Zweite Gruppe. — Metalle, welche den Sauerstoff, auch bei den höchsten Temperaturen absorbiren, deren Oxyde also für sich allein durch die Hitze nicht zerlegt werden können; sie zersetzen das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen nicht merklich, aber leicht bei Temperaturen über 50°. Es sind:

Magnesium, Mangan, Aluminium.

Wahrscheinlich gehören hieher auch die folgenden Metalle, deren Verhalten gegen Wasser noch nicht sorgfältig studirt ist:

Glycium, Zirkonium, Yttrium, Thorium, Norium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium, Terbium.

Dritte Gruppe. — Metalle, welche bei Rothglühhitze den Sauerstoff absorbiren, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzbar sind. Sie zersetzen das Wasser erst bei Temperaturen über 100°, aber schon unter der Rothglühhitze; bei Gegenwart kräftiger Säuren zersetzen sie das Wasser schon in der Kälte. Es sind:

Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadium, Zink, Cadmium, Uran.

Die Temperatur, bei welcher diese Metalle Sauerstoffgas absorbiren und bei der sie das Wasser zersetzen, ist je nach dem Zustande ihrer Zertheilung sehr verschieden. Dichtes Eisen, selbst als Feilspähne, absorbirt trocknes Sauerstoffgas erst bei Dunkelrothglühhitze, während das fein zertheilte Eisen, was man durch Reduction der Eisenoxyde mittelst Wasserstoffgas erhält, sich schon bei den niedrigsten Temperaturen entzündet, wenn man es in die Luft streut und sich also schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt Das dichte Eisen zersetzt den Wasserdampf erst bei Rothglühhitze, während das pulverige Eisen ihn schon bei etwa 200° zersetzt.

Vierte Gruppe. — Metalle, die den Sauerstoff beim Rothglühen absorbiren, deren Oxyde durch Wärme allein nicht zersetzbar sind. Diese Metalle zersetzen den Wasserdampf beim Rothglühen mit Leichtigkeit, aber sie zersetzen das Wasser nicht bei Gegenwart kräftiger Säuren. Dieser letztere Umstand hängt davon ab, daß diese Metalle mit Sauerstoff nur schwache Basen, aber Säuren bilden, die sich gegen kräftige Basen wie starke Säuren verhalten; die meisten dieser Metalle zersetzen auch bei Gegenwart von Kali das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Es sind:

Wolfram, Molybdän, Osmium, Tantal, Titan, Zinn, Antimon, denen sich wahrscheinlich noch anschließen:

Niobium, Pelopium.

Fünfte Gruppe. — Metalle, die den Sauerstoff beim Rothglühen absorbiren, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzt werden, sie zersetzen das Wasser erst in sehr hoher Temperatur und auch dann nur sehr wenig. Sie zersetzen das Wasser weder bei Gegenwart kräftiger Säuren, noch bei Gegenwart kräftiger Basen. Dahin gehören:

Kupfer, Blei, Wismuth.

Sechste Gruppe. — Metalle, deren Oxyde durch alleinige Wirkung der Wärme zersetzt werden. Sie zerlegen das Wasser unter keinen Umständen. Diese sind:

Quecksilber, Silber, Rhodinm, Iridium, Palladium, Platin, Ruthenium, Gold.

§ 302. Es verdient Beachtung, daß alle Metalle, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzt werden können, das Wasser bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zu zersetzen vermögen. Dieser Umstand hängt davon ab, daß sich das Wasser bei einer sehr hohen Temperatur in seine Bestandtheile zerlegt. Erhitzt man nämlich eine kleine Platinkugel, die an einem Platinstäbchen befestigt ist, vor dem Knallgasgebläse zum heftigen Glühen und taucht sie dann rasch in Wasser, so sieht man, wie sich kleine Bläschen entwickeln, die ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sind. Das Wasser ist also durch die Hitze allein zersetzt, denn das Metall hat dabei keinen der Bestandtheile

des Wassers aufgenommen. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man durch einen Platindrath, welcher in Wasser taucht, den electrischen Strom einer kräftigen Säule hindurch gehen läßt.

Verhalten der Metalle gegen trocknes Sauerstoffgas.

§ 303. Die directe Verbindung eines Metalles mit Sauerstoff ist eine wirkliche Verbrennung, welche unter Wärmeentwickelung statt findet. Wenn diese Verbindung rasch vor sich geht, so steigt dabei die Temperatur hinlänglich, um die Substanz zum Glühen zu bringen. Je feiner das Metall zertheilt ist, je mehr Oberfläche es also dem umgebenden Sauerstoffe darbietet, um so lebhafter ist die Einwirkung. Bildet das Metall hingegen eine dichte feste Masse und schmilzt das Oxyd nicht bei der Temperatur, wobei die Verbrennung statt findet, so hört die Verbrennuug rasch auf, weil sich dann das Metall mit einer Kruste von Oxyd bedeckt, welche die freie Berührung zwischen Metall und Sauerstoff hemmt. Das Kupfer verbrennt deshalb im feinzertheilten Zustande im Sauerstoffgase leicht und vollständig zu Oxyd, wenn es vorher zum Dunkelrothglühen erhitzt wird; während eine Kupferplatte unter denselben Umständen sich nur mit einer Oxydschicht überzieht. Eisen verbrennt, wenn es zuvor zum Rothglühen erhitzt wird, sehr lebhaft im Sauerstoffgase, selbst als ziemlich dicker Drath, weil das gebildete Oxyd bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur abschmilzt, so daß die metallische Oberfläche stets bloßgelegt bleibt.

Wenn das Metall flüchtig ist, so kann die Verbrennung auch sehr lebhaft, selbst unter Entflammung, statt finden, wenn es vorher nur erhitzt wird. So ist es beim Zink; wird es zuvor in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt, so verbrennt es im Sauerstoffgase mit einer blendend weißen Flamme. Es ist der Zinkdampf, welcher in diesem Falle verbrennt; da nun das Zinkoxyd nicht flüchtig ist, so werden die Theilchen desselben, welche in der Flamme schweben, weißglühend und ertheilen so derselben ihren Glanz.

Verhalten der Metalle gegen feuchtes Sauerstoffgas.

§ 304. Die Metalle, auf welche trockenes Sauerstoffgas in der Kälte nicht einwirkt, werden zum Theil rasch oxydirt, wenn sie der Wirkung des feuchten Sauerstoffgases ausgesetzt werden. Eisen bewahrt in trocknem Sauerstoffgase seine blanke Oberfläche unbegrenzt lange, während es in feuchter Luft rasch verändert wird und sich mit einer ochrigen Schicht, Rost, bedeckt, welche Eisenoxydhydrat ist. Viele andere Metalle verhalten sich ebenso; bei einigen trifft diese Veränderung nur die Oberfläche, bei anderen durchdringt sie das Ganze, so daß allmählig alles Metall in Oxyd verwandelt wird. Eine Eisenstange wird in feuchter Luft allmählig durch den Rost ganz zerfressen, während eine Zinkplatte sich zwar rasch mit einer Haut von Oxyd überzieht, welche dann aber das innere Metall vor einer weiteren Veränderung schützt.

Eisen, was in trocknem Sauerstoffgase sich nicht verändert, auch in Wasser, wenn dies vorher durch Auskochen von Luft befreit ist, nicht angegriffen wird, erleidet eine rasche Veränderung, wenn es mit Sauerstoff und Wasser gleichzeitig in Berührung ist. Das Metall befindet sich dann mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff in Berührung, also unter Umständen, welche die Verbindung sehr begünstigen. Ferner hat noch das Wasser zum gebildeten Eisenoxyde eine gewisse basische Verwandtschaft, wodurch die Bildung dieses Oxydes noch begünstigt wird, nach dem oben (§ 69) ausgesprochenen Grundsatze. Aus demselben Grunde wird durch Eisen und Zink, welche für sich allein in der Kälte das Wasser nicht zu zersetzen vermögen, bei Gegenwart kräftiger Säuren eine lebhafte Zersetzung des Wassers bewirkt, als ob die Gegenwart der Säure die Verwandtschaft jener Metalle zum Sauerstoff vermehrt hätte.

Die Gegenwart saurer Dämpfe in der Luft befördert die Oxydation der Metalle bedeutend, weil jene in dem Metalle die Verwandtschaft zum Sauerstoff mehr erregen, als das Wasser allein dies vermag, da dieses stets nur wie eine sehr schwache Säure wirkt.

Die Metalle, deren Oxyde gegen starke Basen sich wie Säuren verhalten, oxydiren sich in der Luft rascher, wenn sie mit einer alkalischen Lösung besprengt sind, oder, wenn sie sich in einer feuchten ammoniakalischen Atmosphäre befinden.

§ 305. Oft beobachtet man, daß die Oxydation eines Metalles, wenn es sich erst mit einer gewissen Menge von Oxyd überzogen hat, viel rascher vor sich geht, als anfangs, als ob die Gegenwart des Oxydes die Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff erhöhte. Diese Eigenthümlichkeit zeigt sich vorzüglich stark beim Eisen, und der folgende Versuch zeigt sie sehr deutlich.

Wenn man mit Wasser benetzte Eisenfeile der Berührung der Luft aussetzt, so geht die Oxydation anfangs langsam vorwärts; sie wird aber bald beschleunigt, die Menge des Rostes nimmt mit großer Schnelligkeit zu. Es entwickelt sich dann gleichzeitig der stinkende Geruch, welchen das Wasserstoffgas zeigt, wenn es aus gewöhnlichem Eisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird. Jene Entwickelung von Wasserstoffgas ist wirklich beträchtlich, so daß man es bei passender Einrichtung des Apparates auffangen kann.

Die Oxydation des Metalles geschieht hier im Anfange auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, welcher sich in dem Maaße, wie er absorbirt wird, stets von neuem in dem Wasser auflöst, womit die Eisenfeile benetzt ist; darauf bildet nun aber bald die Oxydschicht, welche das Metall überzieht, mit diesem ein voltaisches Paar, worin das Eisen das electropositive Element ist. Das isolirte Eisen verhält sich schon electropositiv zum Sauerstoff; bildet es aber das electropositive Element einer Säule, so wird es noch electropositiver, als es schon an sich ist, und seine Verwandtschaft zum Sauerstoff wird dadurch noch gesteigert; der Versuch zeigt, daß diese Verwandtschaft dann groß genug werden kann, um das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Bringt man dagegen das Eisen in Berührung mit einem Körper, der das electropositive Element des voltaischen Paares werden kann, so verliert das Eisen, indem es noch weniger electropositiver wird, als es im isolirten Zustande ist, an Verwandtschaft zum Sauerstoff. Das Metall wird nun weniger leicht oxy=

dirbar und kann so vor einer Oxydation unter Umständen geschützt werden, in denen dieselbe unfehlbar eintreten würde, wenn das Metall isolirt wäre. Man hat hievon praktische Anwendung gemacht um eiserne Gegenstände in Berührung mit der Luft vor dem Rosten zu schützen. Man überzieht dies Metall nämlich mit einer sehr dünnen Schicht von Zink, welches letztere dann das electropositive Element des Paares darstellt und das Eisen vor Oxydation schützt. Das Zink oxydirt sich dagegen rasch, jedoch nur oberflächlich, und die sehr dünne Haut von Zinkoxyd bildet auf der Oberfläche einen undurchdringlichen Ueberzug, welcher die inneren Schichten schützt. Das auf diese Weise durch einen Ueberzug von Zink geschützte Eisen nennt man galvanisirtes Eisen.

Auch um einige andere Metalle vor Oxydation zu schützen hat man dies Princip in Anwendung gebracht, z. B. für das Kupfer, womit die Schiffe beschlagen werden. Leider hat sich aber gezeigt, daß dann die Muscheln sich in viel größerer Menge an den Kupferbeschlag ansetzen, wodurch dann, in Folge der vermehrten Reibung gegen das Wasser, die Schnelligkeit des Schiffes vermindert wird.

Verhalten der Metalle zum Schwefel.

§ 306. Alle Metalle können direct mit Schwefel verbunden werden, wenn man sie mit demselben erhitzt oder Schwefeldampf über das erhitzte Metall streichen läßt. Einige, wie das Kupfer, verbrennen im Schwefeldampf unter lebhaftem Glühen; andere verbinden sich mit dem Schwefel, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur. So erhitzt sich z. B. ein Gemenge von Eisen und Schwefelblumen, wenn es mit Wasser benetzt wird, beträchtlich, in Folge der Verbindung des Eisens mit dem Schwefel.

Verhalten der Metalle zum Chlor.

§ 307. Das Chlor wirkt auf die Metalle noch kräftiger als der Sauerstoff; es verwandelt sie leicht und vollständig in Chlor-

metalle. Bei den meisten findet dies schon in der Kälte statt, und zwar bei einigen mit solcher Heftigkeit, daß in Folge der bedeutenden Wärme-Entwickelung die Substanz zum lebhaften Glühen kommt. Mehrere Metalle entzünden sich, wenn sie als Pulver in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche zerstreut werden.

Verhalten der Metalle zu Brom und Jod.

§ 308. Brom und Jod wirken auf die Metalle im Allgemeinen ganz ähnlich wie Chlor, nur sind die Verwandtschaften minder kräftig.

Verhalten der Metalle zum Phosphor.

§ 309. Die Metalle der ersten Gruppe verbinden sich leicht mit Phosphor, sobald sie mit demselben erwärmt werden; die der andern Gruppen werden jedoch in diesem Falle nicht verändert, indem sich der Phosphor früher verflüchtigt, ehe die Temperatur hoch genug gestiegen ist, um die Verbindung zu gestatten. Einige Metalle der dritten und fünften Gruppe können eine gewisse Quantität Phosphor aufnehmen, wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur im Phosphordampf erhitzt werden.

Verhalten der Metalle zum Arsenik.

§ 310. Arsenik verbindet sich leichter mit den Metallen als Phosphor; mehrere Arsenikmetalle können direkt erhalten werden durch Erhitzen eines pulverigen Gemenges der Metalle mit Arsenik.

Verhalten der Metalle zum Bor, Kiesel und Kohlenstoff.

§ 311. Einige Metalle können sich direkt mit Bor, Kiesel und Kohlenstoff verbinden; wir werden später mehrere dieser Verbindungen zu erwähnen haben.

Verbindungen der Metalle unter einander oder Legirungen.

§ 312. Die meisten Metalle können sich untereinander verbinden und Legirungen bilden, welche metallische Eigenschaften besitzen und zu gleicher Zeit die Eigenschaften der einzelnen verbundenen Metalle zeigen. Durch das Legiren der Metalle schafft man so zu sagen neue Metalle, die besondere Eigenschaften darbieten, und sich für gewisse Bedürfnisse der Technik besser eignen, als die einfachen Metalle.

Die Metalle, welche für sich technisch angewandt werden, sind:

Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Silber, Gold, Platin Quecksilber.

Von diesen werden nur Eisen und Platin allein im reinen Zustande angewandt; die übrigen werden zwar oft für sich verarbeitet, aber auch vielfach in Legirung mit anderen Metallen, wie mit Antimon und Wismuth, welche für sich nie verarbeitet werden, weil sie zu spröde sind.

Kupfer ist ein sehr geschmeidiges Metall, was sich unter dem Hammer leicht bearbeiten läßt, es besitzt aber keine bedeutende Härte. Um ihm diese zu ertheilen, ohne seine Dehnbarkeit zu sehr zu schwächen, legirt man ⅔ Kupfer mit ⅓ Zink. So erhält man eine Legirung, das Messing, von angenehm gelber Farbe und brauchbar zu sehr vielen Zwecken. Da aber das so erhaltene Messing sich nicht leicht feilen läßt, indem es an der Feile haftet, so setzt man, um dem abzuhelfen, zu der Masse noch 2—3 Procent Blei oder Zinn.

§ 313. Zu den Geschützen muß man ein Metall haben, was sich gießen und drechseln läßt. Das reine Kupfer entspricht diesen Anforderungen theilweise; es ist aber zu weich; denn, da die Kugel vor ihrem Austritte aus dem Geschütze mehrmals an der Innenwand desselben abprallt, so bilden sich, wenn das Metall weich ist, bald Vertiefungen, wodurch der Sicherheit des Schusses wesentlich geschadet wird. Eine Legirung von 90 Theilen Kupfer und 10 Th. Zinn besitzt eine größere Härte und noch hinreichende Zähigkeit. Diese Legirung, die Bronze, wird zu Kanonen und vielen Kunstgegenständen, zu Statuen, Candelabern u. s. w. an-

gewandt. Durch größeren Zusatz von Zinn erhält man noch härtere, aber auch sprödere Legirungen. Eine Legirung von 80 Th. Kupfer und 20 Th. Zinn ist äußerst hart und sehr wohlklingend; sie wird zu Glocken, Cymbeln und Tamtams verarbeitet. Die Legirung aus 67 Th. Kupfer und 33 Th. Zinn, von weißer, nur schwach gelblicher Farbe ist einer sehr schönen Politur fähig und wird deshalb zu Spiegeln für Teleskope angewandt.

Man sieht hieraus, wie durch das Legiren zweier Metalle in verschiedenen Verhältnissen Legirungen erhalten werden können, die sehr verschiedene physikalische Eigenschaften darbieten und zu den mannigfachsten Zwecken benutzt werden können.

§ 314. Zu den Typen der Buchdrucker wird ein Metall erfordert, welches verschiedenen Anforderungen entspricht. Es muß leicht schmelzbar sein, weil die Typen gegossen werden; es muß ferner der Abguß genau der Form sich anschließen, damit die Charaktere sehr scharf sind; es muß endlich eine gewisse Härte darbieten, ohne jedoch zu spröde zu sein; denn, ist das Metall zu weich, so werden die Charaktere unter der Presse plattgedrückt, ist das Metall hart und spröde, so werden sie leicht zerbrochen.

Eisen und Kupfer sind hiezu zu schwer schmelzbar. Zink, Antimon und Wismuth sind zu spröde. Man erhält dagegen ein sehr geeignetes Metall durch Zusammenschmelzen von 80 Th. Blei mit 20 Th. Antimon.

§ 315. Viele Metalle scheinen sich nach allen Verhältnissen mit einander verbinden zu können. Im Allgemeinen pflegen sich indessen geschmolzene Legirungen, wenn man sie langsam erkalten läßt, in mehrere andere zu scheiden, welche bestimmte Zusammensetzung besitzen und oft selbst in Krystallen abgeschieden werden. Diese Scheidung einer gleichartigen Legirung in mehrere verschiedene findet bisweilen statt, wenn die Legirung lange einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wenn diese auch nicht den Schmelzpunkt der Legirung erreichte. Wir werden Beispielen der Art begegnen.

Bei leicht schmelzbaren Legirungen kann man diese Scheidungen leicht erkennen, wenn man das Sinken eines Thermometers verfolgt, dessen Kugel in eine gewisse Quantität der geschmolzenen

Legirung eintaucht, während man dieselbe an der Luft erkalten läßt. Macht man diesen Versuch mit geschmolzenem Zinn, was man auf 50—60° über seinen Schmelzpunkt erhitzt hat, so beobachtet man anfangs ein rasches Sinken der Temperatur, jedoch mit abnehmender Geschwindigkeit, weil die Geschwindigkeit des Erkaltens nahe zu proportional dem Ueberschusse der Temperatur der Masse über die umgebende Luft ist. Sobald aber die Temperatur auf 225° gesunken ist, bleibt das Thermometer plötzlich, je nach der Masse des Metalls eine Zeit lang, fest stehen, worauf es dann von neuem anfängt zu sinken und erst mit dem Erstarren des Zinns wieder stehen bleibt. Beim Festwerden giebt das Metall diejenige latente Wärme, welche es beim Schmelzen gebunden hatte, wieder ab; dadurch wird dem Wärme-Verluste der Masse durch Ausstrahlung und Berührung mit kalter Luft das Gleichgewicht gehalten und erst wenn das Metall vollständig erstarrt ist, beginnt die Abkühlung von neuem. Alle gleichartigen Substanzen, einfache wie zusammengesetzte, deren Zusammensetzung sich nicht ändert, wenn sie nach dem Schmelzen einer langsamen Abkühlung überlassen bleiben, zeigen jene Erscheinung in ganz ähnlicher Weise.

Macht man denselben Versuch aber mit gewissen leicht schmelzbaren Legirungen, und vorzugsweise mit dreifach zusammengesetzten Legirungen aus Blei, Zinn und Wismuth, welche schon bei niedrigen Temperaturen schmelzen und sich deshalb sehr wohl für solche Versuche eignen, so findet man im Allgemeinen mehrere Haltpunkte im Verlaufe ihrer Abkühlung; oft kann man deren drei oder vier beobachten. Jeder einzelne dieser Haltpunkte entspricht dem Festwerden einer besonderen Legirung, die, nach festen Verhältnissen zusammengesetzt, sich aus den Bestandtheilen der anfänglichen gleichartigen Legirung gebildet und als krystallinisches Pulver abgeschieden hat. Nach der Ausscheidung einer oder mehrerer dieser Verbindungen nimmt die Masse die Consistenz eines sandigen Teigs an; sie erstarrt erst dann völlig, wenn auch die Legirung krystallisirt ist, welche zuletzt noch flüssig bleibt.

Wenn man also auch drei Metalle in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen und durch plötzliche Abkühlung anscheinend gleichartige Legirungen erhalten kann, so geben die Metalle doch

auch, wie alle anderen Naturkörper ihre Neigung zu erkennen, sich unter einander nach bestimmten Verhältnissen zu verbinden; sobald nur bei einer langsamen Abkühlung den Molecülen Zeit gelassen bleibt, ihrem besonderen Vereinigungsstreben zu folgen, so bilden sich immer bestimmte Verbindungen.

§ 316. Der Schmelzpunkt einer Legirung ist oftmals niedriger, als der des leichtflüssigsten unter den Metallen, welche diese Legirung bilden. So schmilzt:

Blei bei . . . . 325°
Wismuth bei . . . . . 265°
Zinn bei . . . . 228°

Eine Legirung aus 5 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 8 Th. Wismuth schmilzt aber schon bei 95°, also bei einer Temperatur, die noch tief unter dem Schmelzpunkte des leichtflüssigsten der drei einzelnen Metalle liegt.

Wir wollen jetzt die anderen Eigenschaften der Legirungen nicht weiter verfolgen; wir werden, sie zu beschreiben, noch Gelegenheit haben, wenn wir uns mit den einzelnen gebräuchlichen Legirungen speciell beschäftigen werden.

Die Metalloxyde.

§ 317. Die Metalloxyde bieten die verschiedenartigsten Eigenschaften dar. Während eine Gruppe derselben von mehr oder weniger starken Basen gebildet wird, welche sich mit Säuren zu wohl bestimmten Salzen verbinden, enthält eine andere Gruppe Säuren, welche sich mit kräftigen Basen verbinden; endlich giebt es noch eine dritte Gruppe; die dahin gehörigen Metalloxyde verbinden sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Man theilt deshalb die Oxyde gewöhnlich in fünf Klassen:

1° Basische Oxyde, oder solche, die sich mit Säuren leicht zu bestimmten krystallisirbaren Salzen verbinden, z. B. die Monoxyde (oder die Oxyde, welche auf 1 Aequivalent Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthalten) von Kalium, Natrium, Calcium, Mangan, Eisen, u. s. w.

2° Saure Oxyde, die sich entweder gar nicht, oder nur sehr selten mit Säuren verbinden, dagegen mit starken Basen wohl bestimmte Salze bilden. Chromsäure CrO^3, Mangansäure MnO^3, Zinnsäure SnO^2, Bleisäure PbO^2, Antimonsäure Sb^2O^5, sind wirkliche Metallsäuren, die mit mehreren kräftigen Basen, vorzüglich mit Kali, krystallisirbare Salze bilden.

3° Indifferente Oxyde, die sich gegen starke Basen wie Säuren und gleichzeitig gegen starke Säuren wie Basen verhalten. Die Thonerde Al^2O^3 gehört hieher.

4° Hyperoxyde (Superoxyde). Diese vereinigen sich weder mit Basen noch mit Säuren. Bei Einwirkung von Säuren geben sie einen Theil ihres Sauerstoffs ab, um sich in basische Oxyde zu verwandeln, die sich dann mit der Säure verbinden. Hieher gehört das Mangansuperoxyd MnO^2. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs, worauf sich schwefelsaures Manganoxydul $MnO+SO^3$ bildet. Schmilzt man dagegen das Mangansuperoxyd mit kaustischem Kali, so bildet sich Manganoxyd Mn^2O^3 und Mangansäure MnO^3, welche sich mit dem Kali verbindet.

$$3(MnO^2)+KO=Mn^2O^3+(KO+MnO^3).$$

5° Die salzartigen Oxyde. Sie entstehen aus der Verbindung eines basischen und eines sauren Oxydes von einem und demselben Metalle. Sie sind wirkliche Salze, in denen nur der elektropositive Bestandtheil, sowohl in der Säure, als in der Basis dasselbe Metall ist. Hieher gehören die Oxyd-Oxydule vom Eisen Fe^3O^4, vom Mangan Mn^3O^4, vom Chrom Cr^3O^4; ihre Formeln sind eigentlich $FeO+Fe^2O^3$, $MnO+Mn^2O^3$, $CrO+Cr^2O^3$. Auch das braune Chromoxyd CrO^2 gehört hieher; es muß geschrieben werden $Cr^2O^3+CrO^3=3(CrO^2)$. Eben so ist's mit dem antimonsauren Antimonoxyde SbO^2, dessen eigentliche Formel ist $(Sb^2O^3+Sb^2O^5)=4(SbO^2)$.

§ 318. Gewisse Metalle bilden mit Sauerstoff zahlreiche Verbindungen, welche sich in die obigen 5 Klassen reihen lassen. Das Mangan bietet sich dazu als ein merkwürdiges Beispiel dar:

Das Manganoxydul, MnO, ist eine kräftige Basis.

Das Oxyd oder Sesquioxyd Mn^2O^3 ist eine sehr schwache Basis; man kennt jedoch noch keine Verbindung, worin es als Säure aufträte. Es steht auf der Gränze der indifferenten Oxyde.

Das Manganbioxyd MnO^2 ist ein Superoxyd.

Das Manganoxyd-oxydul Mn^3O^4 ist ein salzartiges Oxyd; seine wirkliche Formel ist $MnO + Mn^2O^3$.

Die Mangansäure MnO^3 und die Uebermangansäure Mn^2O^7 sind starke Metallsäuren.

§ 319. Im Allgemeinen ist das Monoxyd eines Metalles, d. h. dasjenige Oxyd, welches auf 1 Aeq. des Metalles 1 Aeq. Sauerstoff enthält, also der allgemeinen Formel RO entspricht, die stärkste Basis unter den Oxyden eines Metalles.

Die Sesquioxyde, R^2O^3, sind schwache Basen, oft verhalten sie sich sogar gegen starke Basen als Säuren; in diesem Falle reihen wir sie unter die indifferenten Oxyde.

Die Bioxyde, RO^2, sind bald Metallsäuren, wie z. B. das Bleibioxyd PbO^2, und das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO^2, bald wahre Superoxyde, z. B. MnO^2, bald endlich salzartige Verbindungen, z. B. $CrO^2 = \frac{1}{3}(Cr^2O^3 + CrO^3)$.

Die der Formel R^3O^4 entsprechenden Oxyde sind die Oxyd-oxydule oder die salzartigen Oxyde, wie z. B. Fe^3O^4, Mn^3O^4 oder eigentlich $FeO + Fe^2O^3$, $MnO + Mn^2O^3$.

§ 320. Man erhält die Metalloxyde auf die verschiedenartigste Weise:

1° Man erhitzt das Metall in Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoff. Es ist bereits oben (§ 303) das Nähere über dies Verfahren angegeben. Man verwandelt oft auch durch Rösten niedrigere Oxyde in höhere. Das Manganoxydul verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Sesquioxyd. Das Barymoxyd oder der Baryt, BaO, wird durch Erhitzen bei 400° in einem Strome von Sauerstoffgas in Barymbioxyd BaO^2 verwandelt; bei Rothglühhitze wird dieses wieder zersetzt und zum Monoxyde, Baryt BaO, reducirt.

2° Man glüht das Metall mit einer Substanz, die leicht Sauerstoff abgiebt. Erhitzt man z. B. Antimon mit salpetersaurem Kali, so erhält man antimonsaures Kali; durch Zersetzung dieses

Salzes mit einer passenden Säure erhält man die Antimonsäure isolirt. Man bedient sich dieses Verfahrens auch um niedrigere Oxyde in höhere, zumal in Metallsäuren, zu verwandeln. So z. B. erhält man die Chromsäure CrO^3, und zwar als chromsaures Kali, durch Glühen des Chromsesquioxydes Cr^2O^3 mit Salpeter.

3° Man oxydirt das Metall oder ein niedrigeres Oxyd desselben mit Salpetersäure; die überschüssig zugesetzte Säure wird durch Abdampfen wieder entfernt. Auf diese Weise kann man einige niedrigere Oxyde in höhere verwandeln und letztere frei von Salpetersäure erhalten. Zinn und Antimon werden durch Salpetersäure in Zinnsäure SnO^2 und Antimonsäure Sb^2O^5 verwandelt. Meistens aber bilden sich in diesem Falle salpetersaure Salze. Diese braucht man dann aber nur zu glühen, worauf das Oxyd zurückbleibt, und zwar dasjenige Oxyd, welches man beim Erhitzen des Metalls im Sauerstoffgas bei der Temperatur erhält, wobei das salpetersaure Salz zersetzt wird.

4° Einige Superoxyde erhält man durch Oxydation von niedrigeren Oxydationsstufen mittelst Wasserstoffbioxyd (§ 90); z. B. Calciumsuperoxyd u. m. a., welche man nur auf diesem Wege darstellen kann.

5° Durch alleinigen Einfluß der Wärme werden einige höhere Oxyde zu niedrigeren reducirt. Die Sesquioxyde von Nickel und Kobalt Ni^2O^3 und Co^2O^3 werden durch Rothglühen zu Monoxyden (oder Oxydul): NiO und CoO. Bleibioxyd PbO^2 wird in Monoxyd PbO verwandelt; dagegen Mangansuperoxyd MnO^2 in Oxyd-Oxydul $Mn+Mn^2O^3$.

$$3(MnO^2) = (MnO + Mn^2O^3) + 2O.$$

6° Durch Rothglühen im Wasserstoffgase werden zwar sehr viele Oxyde zu Metall reducirt, indessen werden einige höhere Oxyde hiedurch nur zu Monoxyden reducirt, z. B. Mangansesquioxyd Mn^2O^3 zu Monoxyd (oder Oxydul) MnO.

7° Man fällt das Oxyd aus der Auflösung eines Metallsalzes oder der entsprechenden Chlorverbindung durch eine alkalische Basis oder durch Ammoniak. Wenn man zu einer Auflösung von

schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür Kali oder Ammoniak hinzusetzt, so erhält man einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat:

$$(FeO + SO^3) + KO + HO = (KO + SO^3) + (FeO + HO).$$
$$FeCl + KO + HO = KCl + (FeO + HO).$$

Ebenso erhält man beim Versetzen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder von Eisenchlorid mit jenen Alkalien einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat:

$$(Fe^2O^3 + 3SO^3) + 3KO + HO = 3(KO + SO^3) + (Fe^2O^3 + HO).$$
$$Fe^2Cl^3 + 3KO + HO = 3(KCl) + (Fo^2O^3 + HO).$$

Statt des Kalis wendet man zu diesen Fällungen oft Ammoniak an, bisweilen selbst kohlensaures Kali, wenn sich das gefällte Oxyd nicht mit der Kohlensäure verbindet.

Die Oxyde, welche auf diese Weise auf nassem Wege bereitet werden, fallen gewöhnlich als Hydrate nieder, aus denen sich in den meisten Fällen durch bloßes Erhitzen das Hydratwasser entfernen läßt. Nur aus den Hydraten der Oxyde von Metallen der ersten Gruppe läßt sich durch bloßes Erhitzen das Wasser nicht abscheiden.

8° Aus allen kohlensauren Salzen, ausgenommen die der Metalle aus der ersten Gruppe, kann man durch Erhitzen die Kohlensäure austreiben und die reinen Oxyde erhalten. So z. B. erhält man durch heftiges Glühen aus den kohlensauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk die reinen Oxyde. Kohlensaures Bleioxyd $PbO + CO^2$ verliert schon bei niedrigerer Temperatur seine Kohlensäure und hinterläßt Bleioxyd PbO.

Wenn das Oxyd, welches die Basis des kohlensauren Salzes bildet, eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, so wird bisweilen durch das Erhitzen durch jene Basis der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen; so giebt das natürliche kohlensaure Eisenoxydul $FeO + CO^2$, von den Mineralogen Eisenspath genannt, beim Erhitzen Eisenoxyd-Oxydul $FeO + Fe^2O^3$

unter Entwickelung eines Gasgemenges von Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

$$3(FeO + CO^2) = (FeO + Fe^2O^3) + 2CO^2 + CO.$$

Wirkung der Metalloïde auf die Oxyde.

§ 321. Wirkung des Sauerstoffs. — Oxyde, welche sich noch nicht auf der höchsten Oxydationsstufe befinden, können sich direkt mit einer neuen Menge Sauerstoff verbinden. Diese Verbindung geht oft schon in der Kälte vor sich, wenn nur das niedrigere Oxyd mit der Luft in Berührung kommt. Die Gegenwart von Wasser befördert jene Verbindung, mag es nun als Hydratwasser mit dem Oxyd verbunden sein, oder dieses nur benetzen. So verwandeln sich die Hydrate von Eisenoxydul, von Manganoxydul, an der Luft unter Absorption von Sauerstoff rasch in Hydrate der Sesquioxyde. Andere Oxyde nehmen erst bei mäßigem Erhitzen an der Luft mehr Sauerstoff auf; so geht das Bleioxyd bei etwa 400° an der Luft in ein höheres Oxyd, die Mennige, über. Bei stärkerem Erhitzen wird es aber wieder zu Oxyd reducirt.

§ 322. Wirkung des Wasserstoffs. — Sehr viele Oxyde werden durch Wasserstoffgas zersetzt, indem ihnen dieses ihren Sauerstoff entzieht, um damit Wasser zu bilden; zu dieser Zersetzung wird im Allgemeinen eine gewisse Temperaturerhöhung erfordert.

Die Oxyde der Metalle aus den beiden ersten Gruppen werden bei keiner Temperatur durch Wasserstoffgas zersetzt; dagegen werden die Oxyde der Metalle aus den andern Gruppen sämmtlich bei mehr oder minder hohen Temperaturen zu Metallen reducirt; die der sechsten Gruppe brauchen hiebei nur wenig über den Siedepunkt des Wassers erhitzt zu werden, die anderen verlangen dagegen Rothglühhitze.

Der Wasserstoff reducirt bei Rothglühhitze die Oxyde des Eisens unter Bildung von Wasserdampf. Andererseits haben wir gesehen (§ 68), wird rothglühendes Eisen durch Wasserdampf

unter Zersetzung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt. Wir sehen hier unter scheinbar gleichen Umständen zwei grade entgegengesetzte Processe statt finden. Nach der Zersetzung und Reduction der Eisenoxyde durch Wasserstoffgas könnte man schließen, daß bei Rothglühhitze der Wasserstoff größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Eisen; umgekehrt könnte man nach der Zersetzung des Wasserdampfes durch rothglühendes Eisen glauben, daß das Eisen dann größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hätte, als der Wasserstoff. Wir werden später noch einigen analogen Erscheinungen begegnen. Die Chemiker erklären diese scheinbaren Widersprüche dadurch, daß die Verbindungen und Zersetzungen nicht bloß von der Intensität des Vereinigungsstrebens oder von der Stärke der Verwandtschaft zwischen den Körpern abhängt, sondern auch von den relativen Mengen, in denen sie mit einander in Berührung kommen; so daß also, wenn zwei Körper mit einem dritten in Berührung kommen, zu welchem jene beiden ziemlich gleich starke Verwandtschaft haben, der welcher sich in größter Menge im Wirkungskreise findet, den andern austreiben wird. In den beiden eben angeführten Versuchen haben wir Eisen, Eisenoxyd, Wasserdampf und Wasserstoffgas, bei Rothglühhitze gleichzeitig bei einander. Da wo man den Wasserdampf über das glühende Eisen leitet, kann man das Eisen in Bezug auf den Wasserstoff als überwiegend betrachten, weil dies Gas, in dem Maaße, wie es sich entwickelt, sogleich durch einen Dampfstrom fortgeführt wird, zu dessen Menge der Wasserstoff seiner Menge nach nur in einem sehr geringen Verhältnisse steht: folglich wird sich das Eisen oxydiren. Erhitzt man aber Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas, so ist dann jedes Eisenoxyd-Molekül von zahlreichen Wasserstoff-Molekülen umgeben, so daß das Oxyd in Folge dessen seinen Sauerstoff an den Wasserstoff abgiebt; der gebildete Wasserdampf wird aber sogleich von dem Wasserstoffgas-Strome fortgeführt.

Es ergiebt sich hieraus, daß für eine gegebene Temperatur ein gewisses Verhältniß von Wasserstoffgas und Wasserdampf existiren muß, bei dem weder Eisenoxyd reducirt, noch metallisches Eisen oxydirt wird. Wird dies Gleichgewichtsverhältniß gestört

und die Menge des Wasserdampfes größer, so wird in dem Gemenge metallisches Eisen oxydirt werden; wird seine Menge kleiner, so wird aber Eisenoxyd im Gemenge reducirt werden. Das Verhältniß, was zwischen Wasserdampf und Wasserstoffgas bestehen muß, um völliges Gleichgewicht in Betreff der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd und der oxydirenden Wirkung des Wasserdampfes auf metallisches Eisen herzustellen, ist wahrscheinlich je nach der Temperatur verschieden.

§ 323. Wirkung der Kohle. — Die Kohle reducirt alle diejenigen Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas zersetzt werden, und bei sehr hoher Temperatur selbst einige von denen, die der Wirkung des Wasserstoffs widerstehen. So werden die Oxyde von Kalium und Natrium durch Kohle bei Weißglühhitze vollständig zersetzt, und die Metalle in Freiheit gesetzt.

Geht die Reduction des Oxydes schon bei niedrigerer Temperatur vor sich, so wird dabei Kohlensäure entwickelt; wird aber eine sehr hohe Temperatur dazu erfordert, so entweicht dabei Kohlenoxydgas. Viele Metalle reduciren nämlich bei Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd; Kohle selbst übt eine ganz ähnliche Wirkung auf die Kohlensäure aus.

§ 324. Wirkung des Schwefels. — In hohen Temperaturen wirkt der Schwefel auf die meisten Metalloxyde. Die Oxyde der Metalle aus der ersten Gruppe geben beim Erhitzen mit Schwefel ein Gemenge von Schwefelmetall mit schwefelsaurem Oxyde; wird dabei Kohle zugesetzt, so erhält man nur Schwefelmetall.

Die Oxyde der Metalle der zweiten Gruppe werden beim Erhitzen mit Schwefel nicht verändert; mehrere unter ihnen werden indessen in Schwefelmetalle verwandelt, wenn man diese Oxyde mit Kohle gemengt bei sehr hoher Temperatur in einem Strome von Schwefeldampf glüht.

Die Oxyde der Metalle aus den vier letzten Gruppen werden durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetalle verwandelt, wobei schweflige Säure entweicht; oft indessen ist hiezu heftiges Glühen des Oxydes in einem Strome von Schwefeldampf erfor-

derlich, bisweilen sogar noch, daß das Oxyd vorher mit Kohle gemengt wird.

§ 325. Wirkung des Chlors. — Die Wirkung des Chlors auf die Metalloxyde ist verschieden, sowohl je nachdem es feucht oder trocken ist, als auch je nach der Temperatur.

Trocknes Chlorgas verwandelt in der Kälte oder in der Wärme alle Oxyde in Chlormetalle; nur einige Oxyde von Metallen der zweiten Gruppe widerstehen seiner Wirkung selbst bei sehr hohen Temperaturen. Mischt man das Oxyd aber mit Kohle, und erhitzt es dann in einem Strome trocknen Chlorgases, so bewirkt die vereinigte Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff und die des Chlors zum Metalle stets die Zersetzung des Oxydes; es wird Kohlenoxydgas entwickelt und ein Chlormetall gebildet.

Sind aber die Metalloxyde in Wasser gelöst oder darin aufgeschlämmt, so ist im Allgemeinen die Wirkung des Chlors sehr verschieden von der eben genannten.

Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von Kali in Wasser, so ist die Wirkung wiederum verschieden je nach der Concentration der Auflösung und nach der stattfindenden Temperatur. In einer verdünnten Auflösung, die man kalt erhält, findet die Zersetzung zwischen 2 Aeq. Kali und 2 Aeq. Chlor statt; es bildet sich unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium, folgender Gleichung entsprechend:

$$2KO + 2Cl = KCl + (KO + ClO).$$

Wendet man eine concentrirte Auflösung an und läßt man dieselbe warm werden, so findet die Zersetzung zwischen 6 Aeq. Kali und 6 Aeq. Chlor statt und man erhält ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium. Man hat dann:

$$6KO + 6Cl = (KO + ClO^5) + 5KCl.$$

Leitet man das Chlorgas in eine concentrirte Kalilösung, welche man beständig im Sieden erhält, so bildet sich zwar auch noch chlorsaures Kali, aber viel weniger als vorher; es entwickelt sich dann Sauerstoffgas und es wird hauptsächlich Chlorkalium gebildet.

Die Oxyde aller Metalle der ersten Gruppe verhalten sich unter diesen Umständen ebenso.

Die Oxyde der meisten Metalle der zweiten Gruppe werden nicht verändert vom Chlor bei Gegenwart von Wasser, selbst bei 100° nicht; aus dem Oxyde des Magnesiums, aus der Magnesia, bildet sich jedoch hiebei Chlormagnesium und unterchlorigsaure Magnesia; das Manganoxydul verhält sich dagegen hiebei, wie die Monoxyde der Metalle der dritten Gruppe.

Die Monoxyde derjenigen Metalle der dritten Gruppe, welche auch Sesquioxyde bilden können, verwandeln sich, wenn sie in Wasser vertheilt der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt werden, in Chlormetalle und in Sesquioxyde. Wie z. B. beim Eisen-Oxydul:

$$3FeO + Cl = FeCl + Fe^2O^3.$$

Da sich das Eisenchlorür aber durch fernere Wirkung des Chlors in Eisenchlorid verwandelt, so hat man als Endresultat:

$$3FeO + \tfrac{3}{2}Cl = \tfrac{1}{2}(Fe^2Cl^3) + Fe^2O^3.$$

Vertheilt man das Oxydul in einer mäßigen Kalilösung und leitet man in diese Chlorgas, so bildet sich Eisensesquioxyd und Chlorkalium:

$$2FeO + KO + Cl = Fe^2O^3 + KCl.$$

Das Chlor übt auf die im Wasser aufgeschlämmten Sesqui-Oxyde der Metalle der dritten Gruppe keine Wirkung; hat man aber dem Wasser eine beträchtliche Menge Kali zugesetzt, so wird dann durch Vermittelung des Chlors das Eisensesquioxyd Fe^2O^3 in Eisensäure FeO^3 verwandelt, welche mit einem Theile des überschüssigen Kalis eisensaures Kali bildet; nämlich:

$$Fe^2O^3 + 5KO + 3Cl = 2(KO + FeO^3) + 3KCl.$$

Die Oxyde der Metalle der drei letzten Gruppen werden durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in Chlormetalle verwandelt.

Die Wirkung des Broms und Jods auf die Metalloxyde ist im Allgemeinen analog der des Chlors.

§ 326. Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde. — Die Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde läßt sich oft voraussehen, sobald man sich einen klaren Begriff von der Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff verschafft hat. Da die relative Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach der Temperatur sehr verschieden ist, so läßt sich nur schwierig etwas Allgemeines darüber sagen, so z. B. zersetzt beim Rothglühen Kalium das Eisenoxyd; in höherer Temperatur, bei starkem Weißglühen zersetzt dagegen Eisen das Oxyd des Kaliums, das Kali.

Chlormetalle.

§ 327. Die meisten Metalle können sich direkt mit Chlor verbinden.

Erhitzt man die Metalle in einem Strome von trocknem Chlorgas, so verwandeln sie sich rasch und vollständig in Chlormetalle. Dieses Verhalten ist theils der großen Verwandtschaft der Metalle zum Chlorgas zuzuschreiben, theils aber auch den physikalischen Eigenschaften der Chlormetalle. Diese sind alle leicht schmelzbar und viele von ihnen flüchtig. Daher bleibt beim Erhitzen eines Metalles in einem Strome von Chlorgas diesem stets eine reine Oberfläche des Metalles dargeboten, entweder indem das gebildete Chlormetall abschmilzt, oder indem es sich verflüchtigt.

Die Chlormetalle lassen sich im Allgemeinen durch Erhitzen für sich nicht reduciren; nur die Chlorverbindungen des Goldes, Platins und wahrscheinlich einiger anderer Metalle der sechsten Gruppe lassen sich bei sehr hoher Temperatur zersetzen und zu Metall reduciren.

Viele Chlormetalle kann man erhalten, indem man die Metalle in Chlorwasserstoffsäure auflöst; so erhält man leicht die Chlorüre der Metalle der dritten Gruppe; es wird dabei die Chlorwasserstoffsäure zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt:

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Die Metalle der fünften Gruppe zersetzen die Chlorwasserstoffsäure nicht, selbst nicht beim Sieden; setzt man dann aber Sal-

petersäure hinzu, behandelt man also jene Metalle mit Königswasser, so werden sie in Chlormetalle verwandelt. Die Metalle der dritten Gruppe werden in diesem Falle nicht zu Chlorüren, sondern zu Chloriden.

Wirkung der Metalloide auf die Chlormetalle.

§ 328. Wirkung des Sauerstoffs. — Der Sauerstoff äußert auf die Chlormetalle der ersten Gruppe keine Wirkung; dagegen werden die der zweiten, dritten, vierten und fünften Gruppe beim Erhitzen in einem Strome von Sauerstoffgas leicht in Oxyde verwandelt. Diejenigen Chlormetalle der sechsten Gruppe, welche durch bloßes Erhitzen nicht zerlegt werden, bleiben auch beim Erhitzen im Sauerstoffgase unverändert; diejenigen endlich, welche durch bloßes Erhitzen zerlegt und zu Metall reducirt werden, verhalten sich auch beim Erhitzen im Sauerstoffgase ebenso, indem sich das reducirte Metall nicht mit dem Sauerstoff verbindet.

§ 329. Wirkung des Wasserstoffs. — Die Chlormetalle der beiden ersten Gruppen werden durch Wasserstoffgas bei keiner Temperatur zersetzt; die der vier letzten Gruppen werden indessen bei mehr oder minder hohen Temperaturen durch Wasserstoff zersetzt. Mehrere Metalle lassen sich auf diese Weise vortheilhaft rein darstellen; bei manchen anderen wird die Ausführung dieses Verfahrens sehr schwierig durch die außerordentlich hohe Temperatur, welche zu jener Reduktion erfordert wird. Uebrigens findet man hier eine Umkehrung der Wirkung ganz ähnlich wie die, worauf wir bei der Wirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde aufmerksam gemacht haben; bei Rothglühhitze wird nämlich das Eisenchlorür von Wasserstoffgas unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und Rücklassung von Eisen zersetzt; andererseits wird bei derselben Temperatur Chlorwasserstoffgas von metallischem Eisen unter Bildung von Eisenchlorür und Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist bereits oben gegeben (§ 322).

Brom- und Jod-Metalle.

§ 331. Brommetalle, wie Jodmetalle bilden sich wie die entsprechenden Chlormetalle. Auch die Wirkung der Metalloide auf jene Verbindungen ist ganz analog, wie bei den Chlormetallen.

Schwefelmetalle.

§ 332. Wir haben gesehen (§ 106) daß sich alle Metalle mit Schwefel verbinden können, theils schon beim Zusammenschmelzen von Metall und Schwefel, theils beim starken Erhitzen des Metalles im Schwefeldampfe. Viele Schwefelmetalle werden auch durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefel erhalten, oder wenn man ein Gemenge des Metalloxydes mit Schwefel und kohlensaurem Natron oder Kali in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel glüht; hiebei wird ein Polysulfuret von Kalium oder Natrium (Vielfach-Schwefelkalium) gebildet, welches dann das Metalloxyd in Schwefelmetall verwandelt, während dessen Sauerstoff, als Kohlenoxydgas entweicht. Wenn das Metall eine elektronegative Schwefelverbindung, also ein Sulfid bilden kann, wie dies bei den Metallen der vierten Gruppe der Fall ist, so verbindet sich dies Sulfid mit einer bestimmten Menge des electropositiven alkalischen Schwefelmetalles, welches sich jedoch vorher aus einem Polysulfuret in ein Monosulfuret (Einfach-Schwefelmetall) verwandelt haben muß; so wird dann ein Schwefelsalz gebildet, worin das alkalische Monosulfuret die Rolle einer Basis spielt.

Sehr viele Schwefelmetalle kann man dadurch erhalten, daß man in die Auflösung der Salze jener Metalle einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält so die in schwachen Säuren unlöslichen Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe.

Die Schwefelmetalle der dritten Gruppe werden auf nassem Wege gebildet, wenn man die Auflösungen der Salze dieser Metalle mit einer Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalles versetzt.

So ist die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Einfach-Schwefelkalium folgende:

$$(FeO + SO^3) + KS = (KO + SO^3) + FeS.$$

Versetzt man die Auflösung eines Salzes von einem Metall aus der vierten Gruppe mit einem alkalischen Schwefelmetall, so wird anfangs ein Schwefelmetall gefällt, setzt man dann aber mehr von dem alkalischen Schwefelmetall hinzu, so löst sich das gefällte Schwefelmetall wieder auf, indem es als ein Sulfid die Rolle einer Säure gegen das sich basisch verhaltende alkalische Monosulfuret spielt, wodurch dann ein Schwefelsalz in der Lösung gebildet wird.

Die Schwefelmetalle der dritten und fünften Gruppe besitzen einen sehr starken Metallglanz.

Die Schwefelmetalle werden durch alleinigen Einfluß der Wärme nicht zersetzt, nur gewisse Schwefelmetalle der sechsten Gruppe bei sehr hoher Temperatur.

Wirkung der Metalloïde auf die Schwefelmetalle.

§ 333. Wirkung des Sauerstoffs. — Der Sauerstoff wirkt bei mehr oder weniger hoher Temperatur auf alle Schwefelmetalle sehr kräftig.

Die Schwefelmetalle der ersten Gruppe gehen durch Erhitzen im Sauerstoffgase in schwefelsaure Salze über. Metall und Schwefel nehmen beide Sauerstoff auf und die Producte bleiben mit einander verbunden.

Das der zweiten Gruppe angehörige Schwefelmagnesium zeigt ein gleiches Verhalten.

Die Schwefelmetalle der dritten und fünften Gruppe, nebst dem der zweiten Gruppe angehörenden Schwefelmangan werden durch den Sauerstoff zersetzt, aber je nach der Temperatur auf verschiedene Art. Ist die Temperatur sehr hoch, so entweicht aller Schwefel als schweflige Säure und nur ein Oxyd des Metalles bleibt zurück; bei niedrigerer Temperatur, z. B. beim Dunkelrothglühen bildet sich immer eine gewisse Menge von schwe-

felsaurem Salze, so daß man ein Gemenge von Oxyd mit schwefelsaurem Oxyd erhält.

Die Schwefelmetalle der vierten Gruppe werden zu Oxyden, indem der Schwefel ganz als schweflige Säure entweicht.

Die Schwefelmetalle der sechsten Gruppe werden dabei zu Metallen reducirt, wobei der Schwefel ganz zu schwefliger Säure verbrennt und entweicht.

Auch in der Kälte kann der Sauerstoff auf die meisten Schwefelmetalle wirken, zumal bei Gegenwart von Wasser; sehr viele werden dann allmählig in schwefelsaure Salze verwandelt.

Phosphormetalle.

§ 334. Nur die Metalle der ersten Gruppe verbinden sich leicht mit Phosphor. Mehrere andere Phosphormetalle erhält man durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in die Salzlösungen der betreffenden Metalle, wo dann die Phosphormetalle, als unlöslich niederfallen, wie z. B. Phosphor-Kupfer, Blei, Zinn. Am besten stellt man aber viele Phosphormetalle dar durch Glühen der phosphorsauren Oxyde mit Kohle.

Die Phosphormetalle der ersten Gruppe zersetzen sich in Berührung mit Wasser und entwickeln Phosphorwasserstoffgas, wodurch sie leicht zu erkennen sind.

Arsenikmetalle.

§ 335. Sehr viele Arsenikmetalle lassen sich durch Erhitzen eines innigen Gemenges des pulverigen Metalls und des Arseniks erhalten. Auch durch Reduction arseniksaurer Salze mit Kohle bei hoher Temperatur stellt man sie dar. Die meisten Arsenikmetalle besitzen Metallglanz. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie Arsenikwasserstoffgas.

Ueber die Salze im Allgemeinen.

§ 336. Als ein Salz bezeichne ich jede Verbindung von zwei binär zusammengesetzten Körpern, von denen einer den elektropositiven Bestandtheil oder die Basis und der andere den elektronegativen Bestandtheil oder die Säure bildet.

Die Basen oder die elektropositiven binären Verbindungen bestehen immer aus der Verbindung eines Metalls mit einem Metalloide. So sind z. B. Kaliummonoxyd (oder Kali) und Kaliummonosulfuret (Einfach-Schwefelkalium) Basen. Die Säuren oder die elektronegativen binären Verbindungen bestehen meistens aus zwei Metalloiden, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure u. s. w., dann Kohlensulfid, arseniges Sulfid u. s. w. Manche Säuren entstehen aber auch aus der Verbindung eines Metalles mit einem Metalloide, z. B. Chromsäure, Magansäure, Zinnsäure u. s. w. ferner Zinnsulfid u. s. w.

Die meisten bekannten Basen sind Sauerstoffverbindungen von Metallen und die meisten bekannten Säuren Sauerstoffverbindun- von Metalloiden oder von Metallen. Demzufolge ist die zahlreichste und zugleich die wichtigste Klasse von Salzen die der Sauerstoffsalze.

Man kennt auch bereits eine ziemliche Anzahl von Schwefelsalzen, die aus der Verbindung eines elektropositiven Schwefelmetalles, einer Sulfobasis, mit einer elektronegativen Schwefelverbindung eines Metalles oder eines Metalloides, einer Sulfosäure, hervorgehen.

Ferner kennen wir einige Verbindungen, welche aus zwei Chlorverbindungen gebildet sind, die wir betrachten können, als entstanden aus der Vereinigung eines elektropositiven Chlormetalles, einer Chlorobasis, mit einer elektronegativen Chlorverbindung eines Metalles oder eines Metalloides, einer Chlorosäure. Die Anzahl dieser Verbindungen, der sogenanten Chlorosalze, ist bisher noch sehr beschränkt; es ist aber nicht zu bezweifeln, daß sich ihre Anzahl sehr vergrößern wird, sobald man einmal dieser Klasse von Körpern besonders nachforschen wird.

Ob sich eine Sauerstoffsäure mit einer Sulfobasis oder einer Chlorobasis verbinden kann, oder eine Sulfosäure oder Chlorosäure mit einer Sauerstoffbasis, so daß auch auf diese Weise Salze entstehen könnten, ist bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

§ 337. Die Sauerstoffsalze sind bei weitem die wichtigsten; auch sind sie allein bisher gehörig studirt und deshalb beziehen sich die folgenden allgemeinen Betrachtungen der Salze hauptsächlich auf sie. Kennten wir die anderen Klassen der Salze besser, so würde sich wahrscheinlich im Allgemeinen für sie etwas ganz analoges ergeben, wie für die Sauerstoffsalze.

Man unterscheidet bei den Sauerstoffsalzen neutrale, saure und basische Salze. Bei den aus der Verbindung starker Säuren mit starken Basen gebildeten Salzen lassen sich die Merkmale zur Unterscheidung jener drei Arten von Salzen leicht angeben; in dem Maaße aber, wie in den Salzen die Säuren oder die Basen oder beide schwächer werden, werden auch jene Merkmale undeutlicher; noch schwieriger wird die Entscheidung, zu welcher Art ein Salz zu rechnen ist, wenn die Säure oder die Basis oder das Salz selbst in Wasser unauflöslich ist.

Gewöhnlich entscheidet man über die Art der Salze d. h. ob sie neutrale, basische oder saure sind, nach ihrem Verhalten gegen gewisse Pflanzenfarbestoffe, unter denen Lakmus der wichtigste ist.

§ 338. Die blaue Lakmustinktur ist ein wirkliches Salz, bestehend aus einer anorganischen Basis und einer vegetabilischen rothgefärbten Säure. Setzt man dieser Tinktur eine Säure hinzu, welche stärker als jene Pflanzensäure ist, so wird letztere abgeschieden, indem sich die stärkere Säure mit der Basis verbindet; die freie Säure zeigt sich dann mit ihrer eigenthümlichen hellrothen Farbe. War die zugesetzte Säure schwächer, so daß sie sich der Basis nur theilweise bemächtigen kann, uud also ein Theil der Basis noch mit der nun überschüssigen Pflanzensäure verbunden bleibt, so zeigt sich dann die weinrothe Farbe dieser letzteren Verbindung. Versetzt man die geröthete Lakmustinktur, worin die farbige Säure also im freien Zustande enthalten ist, mit einer auflöslichen Basis, so wird die Tinktur gebläut werden, indem sich die zugesetzte Basis mit der Säure zu einem blauen Salze verbindet. Um die blaue Tinktur für Säuren

möglichst empfindlich zu machen, muß man jeden Ueberschuß von freier Basis in ihr beseitigen, weil ein solcher die zuerst zugesetzte Quantität einer Säure für sich allein binden würde, ohne daß also die Reaktion derselben auf das blaue Lakmussalz eintreten könnte. Ebenso wenig darf die geröthete Lakmustinktur überschüssig zugesetzte Säure enthalten, wenn sie schon durch die geringste Menge einer auflöslichen Basis gebläut werden soll.

Das schwefelsaure Kali reagirt nicht auf Lakmuspapier, weil Schwefelsäure und Kali darin mit so großer Verwandtschaft verbunden sind, daß sie sich nicht trennen und weder mit der Basis, noch mit der Säure der gefärbten Tinktur verbinden. Die letztere bleibt also unverändert. Gäbe es aber eine farbige Säure, die dem schwefelsauren Kali das Kali entziehen könnte, so würde diese Substanz in Berührung mit schwefelsaurem Kali eine alkalische Reaktion zeigen.

In diesen Zeichen der Reaktionsfarben liegt also nichts Absolutes, sondern nur etwas Relatives. Es kommt sogar vor, daß eine Substanz mit einer Reaktionsfarbe eine saure und mit einer anderen eine alkalische Reaktion darbietet. So färbt die Borsäure die blaue Lakmustinktur weinroth, gleich einer schwachen Säure, während sie zugleich die rothe Tinktur von Campechenholz bläut, gleich einem Alkali. Dieselben beiden Reaktionen zeigen auch salpetersaures und essigsaures Bleioxyd.

§ 339. Wir wollen nun zuerst die Salze der Schwefelsäure mit den verschiedenen Basen betrachten.

Die Schwefelsäure röthet die Lakmustinktur so kräftig, daß $\frac{1}{10000}$ freie Schwefelsäure im Wasser jene Farbenveränderung noch deutlich zu erkennen giebt. Eben so kräftig bläut Kali die geröthete Lakmustinktur, und wenn behufs der Röthung möglichst wenig Säure zugesetzt ist, so ist die Empfindlichkeit in diesem Falle eben so groß.

Wenn man eine Kalilösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dabei die Reaktion der Flüssigkeit auf Lakmus fleißig prüft, so erhält man bei einem gewissen Verhältnisse von Kali und Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche weder blaues Lakmus röthet, noch rothes Lakmus bläut, setzt man dann aber noch einen Tropfen Säure mehr hinzu, so erhält die Flüssigkeit eine saure Reaktion. Man sagt in jenem Falle: die alkalischen Eigenschaften des

Kali sind durch die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure genau neutralisirt, oder kurz die Flüssigkeit reagirt neutral. Durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man dann ein krystallisirtes Salz, das schwefelsaure Kali.

Die Analyse dieses Salzes ergiebt, daß es Kali und Schwefelsäure in einem solchen Verhältnisse enthält, daß die Säure 3mal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis; da man nun als Aequivalent für das Kalium die Menge desselben angenommen hat, welche mit 100 Sauerstoff Kali bildet, so muß natürlich die Formel des schwefelsauren Kali sein: $KO + SO^3$.

Sättigt oder neutralisirt man eine Auflösung von Natron oder Lithion ebenso, wie oben das Kali, mit Schwefelsäure und verdampft man die neutrale Flüssigkeit, so erhält man schwefelsaures Natron und Lithion, deren Analyse wiederum zeigt, daß die Sauerstoffmenge in der Schwefelsäure dreimal so groß ist als in der Basis.

Macht man mit Strontian und Baryt denselben Versuch, so zeigt sich, daß schon der erste Tropfen Schwefelsäure in der Lösung jener Basen eine Trübung und einen weißen Niederschlag bildet. Man sieht dann wie bei fortgesetztem Zusatze von Schwefelsäure so lange ein Niederschlag entsteht bis die Flüssigkeit eine ganz schwach saure Reaktion angenommen hat. Nach dem Filtriren hinterläßt die verdampfte Flüssigkeit keinen Rückstand. Das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz reagirt nicht auf Lakmus, woraus wir aber nicht schließen können, daß es deshalb wirklich neutral sein müsse. Denn soll eine Substanz ihre Wirkung auf Lakmus äußern, so muß sie sich in Wasser auflösen, damit die Moleküle des Salzes mit denen des Lakmus in innige Berührung treten können.

Die Analyse des so erhaltenen schwefelsauren Baryts und Strontians zeigt nun ebenfalls, daß der Sauerstoff in der Säure das Dreifache von dem in der Basis beträgt. Man betrachtet diese schwefelsauren Salze als neutrale, obgleich man dies nicht direkt durch ihre Reaktion gegen Pflanzenfarben bestätigen kann.

Alle Metalloxyde der anderen Gruppen sind in Wasser unauflöslich, weshalb sich ihre Reaktion auf Pflanzenfarben nicht bestimmen läßt. Verbindet man dieselben mit Schwefelsäure, so erhält

man schwefelsaure Salze, die im Allgemeinen, wenn sie in Wasser löslich sind, Lakmus röthen. Dennoch ergiebt die Analyse, daß auch in ihnen, der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis beträgt.

Man betrachtet deshalb alle diejenigen schwefelsauren Salze als neutrale, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis beträgt, wie auch seine Reaktion auf Pflanzenfarben sein mag.

Kali, Natron und Lithion können mit Schwefelsäure Salze bilden, die noch mehr Schwefelsäure enthalten, als die neutralen Salze. Wenn man diese Basen in überschüssiger Schwefelsäure auflöst und dann abdampft, so erhält man krystallisirte Salze, worin der Sauerstoff der Säure das sechsfache von dem der Basis beträgt. Man nennt ein solches Salz ein saures oder, ein zweifach schwefelsaures Salz (bisulfas kalicus u. s. w.)

§ 340. Eine mit Salpetersäure genau neutralisirte Kalilösung giebt beim Abdampfen ein krystallisirtes Salz, worin der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis beträgt. Alle Oxyde der Metalle der ersten Gruppe liefern, auf diese Weise behandelt, vollkommen neutrale krystallisirte Salze. In allen diesen salpetersauren Salzen beträgt der Sauerstoff in der Säure das Fünffache von dem der Basis.

Die Metalloxyde der anderen Gruppen liefern ebenfalls salpetersaure Salze, worin dasselbe Verhältniß zwischen Säure und Basis in Betreff des Sauerstoffs besteht, aber ihre Auflösungen reagiren auf Lakmus stark sauer.

Man betrachtet deshalb diejenigen salpetersauren Salze als neutral, worin der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis beträgt, wie es auch auf Lakmus reagiren mag.

§ 341. Das Wasser verbindet sich mit kräftigen Säuren, wie eine Basis. Das Einfach-Schwefelsäurehydrat läßt sich deshalb wie ein wirkliches Salz betrachten, und sogar wie ein neutrales schwefelsaures Salz. Denn das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis ist darin wie 3:1. Aus analogem Grunde ist das Einfach-Salpetersäurehydrat als neutrales salpetersaures Wasser zu betrachten. Man kann deshalb sagen, daß

man bei der Verbindung der Basen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure diese Basen nur auf bereits gebildete Salze, schwefelsaures oder salpetersaures Wasser, wirken läßt, und daß also die Basen nur, als stärkere, das basische Wasser abscheiden und ersetzen.

§ 342. In den beiden Beispielen, welche wir wählten, bestimmten wir die Zusammensetzung der neutralen Salze aus der Menge von Kali, Natron oder Lithion, welche ein bestimmtes Gewicht von Schwefelsäure oder Salpetersäure in Bezug auf die Reaktion gegen die Pflanzenfarben völlig neutralisirte. Man findet nun, daß diese Mengen der Basen in Bezug auf eine bestimmte Menge einer gewissen Säure stets der Art sind, daß sie genau gleichviel Sauerstoff enthalten. Dasselbe Verhältniß findet sich auch bei den neutralen Salzen, welche dieselbe Säure mit den übrigen Metalloxyden bildet. Hieraus ergiebt sich das merkwürdige Gesetz: Die Gewichtsmengen der verschiedenen Basen, welche mit einem bestimmten Gewichte von Schwefelsäure oder Salpetersäure neutrale Salze bilden, enthalten genau die gleiche Gewichtsmenge von Sauerstoff. Beziehen man nun diese Mengen der Basen auf das Gewicht von Säure, welches man als Aequivalentgewicht für die betreffende Säure angenommen hat, und bezeichnet man diese Aequivalente durch a, b, c, d . . . ., so kann man sagen; Wenn das Aequivalent A der Schwefelsäure mit den Gewichtsmengen a, b, c, d . . . . von Kali, Natron, Baryt, Kalk u. s. w. neutrale Salze bildet, so muß das Aequivalent B der Salpetersäure mit den Gewichtsmengen a, b, c, d dieser Basen ebenfalls neutrale Salze bilden.

§ 343. Wir wollen nun die Verbindungen schwacher Säuren mit Basen betrachten, und sehen, welche Betrachtungen dort den Chemiker leiten bei der Bestimmung der Zusammensetzung von neutralen Salzen.

Die schwachen Säuren, wie schweflige Säure, Kohlensäure, Borsäure u, s. w. vermögen niemals, in welcher Menge man sie auch hinzubringt, die alkalische Reaktion des Kalis auf Pflanzenfarben vollständig aufzuheben. Durch solche Prüfung läßt sich hier also nicht über die Neutralität eines Salzes entscheiden.

§ 344. Leitet man einen Strom von schwefligsaurem Gas durch eine concentrirte Kalilösung, bis diese damit völlig gesättigt ist, d. h. bis sie nichts mehr von dem Gase aufnimmt, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallisirtes Salz ab, worin der Sauerstoff der Säure das Vierfache von dem der Basis ist. Löst man dies Salz wieder in Wasser auf und setzt man ihm noch eben so viel Kali zu, als es schon enthält, so erhält man schon beim Abdampfen der Flüssigkeit ein anderes krystallisirtes Salz, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis beträgt.

Welches Salz haben wir nun von beiden als das neutrale zu betrachten? Bei der Entscheidung dieser Frage leiten folgende Betrachtungen:

Wenn man mit den verschiedenen Metalloxyden schwefligsaure Salze darzustellen sucht, so erhält man mit den Metallen der ersten Gruppe zwei Reihen von Salzen, entsprechend den eben erwähnten Kalisalzen; mit den Oxyden der Metalle anderer Reihen erhält man aber nur eine Reihe von Salzen, nämlich die, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ist. Da die schweflige Säure mit den meisten Metalloxyden nur diese Art von Salzen bildet, so betrachtet man diese allgemeinere Bildung gleichsam als die normale und diese Salze als neutrale. Demnach muß das neutrale schwefligsaure Kali die Formel haben:

$$KO + SO^2,$$

und jenes Salz, worin die schweflige Säure viermal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali, muß als zweifach schwefligsaures Kali betrachtet werden; seine Formel ist also:

$$KO + 2SO^2.$$

§ 345. Ganz ähnlich verhält es sich mit den kohlensauren Salzen. Leitet man Kohlensäuregas in eine concentrirte Kalilösung, so lange als es noch aufgenommen wird, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Salz in Krystallen ab, worin die Säure viermal so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Löst man das Salz wieder auf in Wasser und setzt man dann noch eben so viel Kali zu, als das Salz schon enthält, so kann man bei vorsichtigem

Eindampfen ein anderes krystallisirtes kohlensaures Kali erhalten, worin die Säure nur doppelt so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Beide Salze reagiren auf Pflanzenfarben alkalisch. Natron und Lithion geben beide zweierlei kohlensaure Salze, analog den Kalisalzen. Kohlensaure Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia finden sich natürlich schön krystallisirt. In allen diesen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis, wie 2 : 1; sie sind in reinem Wasser unauflöslich; dagegen lösen sie sich in Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, unter günstigen Umständen in nicht unbedeutender Menge auf, so daß man annehmen kann, es existiren in dieser Auflösung kohlensaure Salze, worin der Sauerstoff der Säure das Vierfache von dem der Basis beträgt. Man hat indessen aus diesen Lösungen solche Salze bisher noch nicht in fester Form erhalten können, weil sich beim Verdunsten stets nur solche Salze abscheiden, die, wie die natürlichen krystallisirten, in der Säure zweimal so viel Sauerstoff enthalten, als in der Basis. Die Oxyde der Metalle der anderen Gruppen liefern ebenfalls nur kohlensaure Salze dieser letzteren Reihe.

Dies erwägend, betrachtet man die Bildung dieser letzteren Reihe gleichsam als die normale und diejenigen kohlensauren Salze als neutral, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis beträgt. Die Formel des neutralen kohlensauren Kali ist dann: $KO + CO^2$ und das Salz, was aus der mit Kohlensäure ganz gesättigten Kalilösung krystallisirt, ist dann ein doppelt kohlensaures Salz, nach der Formel: $KO + 2CO^2$.

Da sich dies letztere Salz aber in Bezug auf seine Reaktion gegen Pflanzenfarben weit mehr der Neutralität nähert, als das andere oben als neutral angenommene, so betrachten einige Chemiker das von uns als doppelt kohlensaures Kali bezeichnete Salz als das neutrale; sie geben demselben die Formel: $KO + C^2O^4$; demzufolge müssen sie unser neutrales Salz als ein doppelt basisches, oder was dasselbe sagt, als ein halbkohlensaures Salz betrachten: nach der Formel: $2KO + C^2O^4$. Nach dieser Betrachtungsweise muß man für die Kohlensäure die Formel: C^2O^4 annehmen; ihr Aequivalentgewicht also doppelt so groß, wie wir es angenommen haben (§ 262).

§ 346. Die Borsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen, die sämmtlich alkalisch reagiren. Löst man Borsäure in einer Natronlösung und dampft darauf die Flüssigkeit ab, so erhält man ein krystallisirtes Salz, worin die Borsäure 6mal so viel Sauerstoff enthält als das Natron. Schmilzt man dies Salz in einem Platintiegel mit noch eben so viel Natron zusammen, als es bereits enthielt, so erhält man durch Auflösen und Krystallisiren der Masse ein Salz, worin die Borsäure nur 3mal so viel Sauerstoff enthält, als das Natron. Welches von diesen Salzen sollen wir nun als das neutrale betrachten? Die Schwierigkeit ist hier viel größer als bei den kohlensauren und schwefligsauren Salzen, weil die borsauren Salze bisher viel weniger studirt sind, als jene Salze. Es herrschen deshalb noch verschiedene Ansichten hierüber. Von einigen wird das zuerst erwähnte Salz, nach der Formel $NaO + BO^6$, als das neutrale betrachtet, wonach dann das zweite ein doppelt basisches, oder wie man sagt, ein zweibasisch borsaures Salz wird, nach der Formel: $2NaO + BO^6$. Allgemeiner nimmt man aber an, daß die Borsäure analog der Kieselsäure, die Formel BO^3 habe, daß das zuletzt erhaltene borsaure Natron das neutrale Salz sei nach der Formel $NaO + BO^3$, und daß das zuerst erhaltene Salz ein doppelt borsaures Salz ist nach der Formel: $NaO + 2BO^3$.

§ 347. Ganz besondere Schwierigkeiten erheben sich noch bei der Bestimmnng der Neutralität der Salze von gewissen Säuren, und zwar sehr kräftigen Säuren, die man vielbasische nennt; die nämlich, so zu sagen, nicht mit einem Aequivalent, sondern mit mehreren Aequivalenten einer Basis neutrale Salze bilden. Die Phosphorsäure kann hier zum Beispiel dienen. Wie wir gesehen haben, kann man die Phosphorsäure (§ 211) in drei verschiedenen Zuständen erhalten. Die durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure erhaltene Säure unterscheidet sich wesentlich von der, die man durch direkte Verbrennung von Phosphor in Sauerstoffgas erhält; beide Arten der Phosphorsäure geben eine jede ihre besondere Klasse von Salzen. Man kennt sogar eine dritte Modifikation der Phosphorsäure, die auch wieder ihre besonderen Salze giebt. Mit allen erforderlichen Einzelnheiten werden wir erst beim phosphorsauren

Natron auf diesen Gegenstand eingehen; wir wollen hier nur die Salze der Art der Phosphorsäure betrachten, welche man durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure erhält.

Versetzt man eine Natronlösung mit einem großen Ueberschusse von dieser Phosphorsäure, so erhält man bei gehörigem Abdampfen der Lösung ein krystallisirtes Salz, worin die Säure 5mal soviel Sauerstoff enthält, als das Natron.

Löst man dies Salz wieder in Wasser auf und setzt man hiezu noch ebensoviel Natron, als das Salz schon zuvor enthielt, so erhält man durch das Krystallisiren der Lösung ein anderes Salz, worin sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis verhält wie 5 : 2. Löst man auch dies Salz wieder in Wasser und versetzt es mit einem Ueberschusse von Natron, so erhält man durch Abdampfen ein drittes krystallisirtes Salz, worin sich der Sauerstoff der Phosphorsäure zu dem des Natrons verhält, wie 5 : 3.

Das erste Salz reagirt auf Lakmus sauer, die beiden andern aber alkalisch.

Die nämliche Art der Phosphorsaure giebt also drei verschieden zusammengesetzte Salze, und es bleibt zu entscheiden, welches von ihnen als das neutrale Salz anzusehen ist. Durch verschiedene Betrachtungen geleitet, die wir beim phosphorsauren Natron weiter entwickeln werden, ist man zu der Ansicht gekommen, daß alle drei Salze insofern gleichartige Zusammensetzung haben, als sie alle aus 1 Aeq. Phosphorsäure und 3 Aeq. Basis bestehen. Nur im dritten Salze werden alle 3 Aeq. Basis von Natron gebildet; in dem zweiten dagegen sind nur 2 Aeq Basis durch Natron gebildet und als drittes Aeq. Basis tritt darin 1 Aeq. basisches Wasser auf; im ersten Salze ist endlich nur 1 Aeq. Natron enthalten und 2 Aeq. Basis werden durch 2 Aeq. Wasser repräsentirt. Obgleich also eins dieser Salze sauer reagirt, während die beiden alkalisch reagiren, so nimmt man dennoch an, daß sie alle drei nach dem nämlichen Gesetze und Typus gebildet sind; und wenn man eins dieser Salze als ein neutrales betrachtet, so müssen also auch die andern als neutral angesehen werden.

§ 348. Seit man zu der Ueberzeugung gelangt ist, daß das Wasser in Salzen allerdings als Basis auftreten kann, mußten

die Ansichten über die Eintheilung der Salze bedeutend geändert werden. Die meisten sauren Salze lassen sich nun als neutrale Salze betrachten, indem man sich den Ueberschuß von Säure an basisches Wasser gebunden denkt. So enthält das vorher erwähnte doppelt schwefelsaure Kali 1 Aeq. Wasser, welches sich davon durch bloßes Erhitzen nicht trennen läßt, ohne das Salz selbst zu zersetzen. Man kann deshalb dies Salz mit Recht als eine Verbindung von zwei neutralen schwefelsauren Salzen betrachten, nämlich von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Wasser, nach der Formel:

$$(KO + SO^3) + (HO + SO^3).$$

Dieselbe Ansicht paßt auf die meisten Salze, die wir sonst als saure bezeichnen. Durch Verallgemeinerung derselben wird man dahin geführt, für eine und dieselbe Säure nur eine einzige Reihe von Salzen anzunehmen, die sämmtlich auf dieselbe Weise gebildet sind und sich nur durch die Art der Basen unterscheiden, die mit der Säure verbunden sind.

§ 349. Wir durften die Definition der Neutralität der Salze und die Eintheilung derselben in neutrale, saure und basische Salze nicht übergehen, weil diese Eintheilung noch allgemein angenommen wird. Die Ausdehnung dieser Erörterungen konnten wir jedoch nicht vermeiden bei dem vielen Schwankenden und den öfteren Widerspüchen, die in diesen Definitionen und Eintheilungen liegen; es wäre deshalb zu wünschen, daß man dieselben ganz aufgäbe.

§ 350. Bringt man eine Sauerstoffbasis mit einer Wasserstoffsäure zusammen, so erfolgt keine einfache Verbindung der beiden Körper, sondern eine wechselseitige Zersetzung. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und der elektropositive Bestandtheil der Basis, das Metall, verbindet sich mit dem elektronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zu einer neuen binären Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung der angewandten Sauerstoffbasis entspricht. So entsteht aus Kali und Chlorwasserstoffsäure Wasser und Chlorkalium:

$$KO + HCl = HO + KCl.$$

Aus Eisensesquioxyd und Chlorwasserstoffsäure erhält man Wasser und Eisensesquichlorid:

$$Fe^2O^3 + 3HCl = 3HO + Fe^2Cl^3.$$

Wie die starken Sauerstoffsäuren durch starke Basen in Bezug auf die Reaktion gegen Pflanzenfarben oftmals genau neutralisirt werden können, so ist dies auch bei starken Wasserstoffsäuren und starken Basen der Fall; wie z. B. bei Kali und Chlorwasserstoffsäure, deren neutralisirte Lösung beim Abdampfen nur Wasser und neutrales Chlorkalium giebt.

§ 351. Mehrere Chemiker haben angenommen, daß in der Auflösung, die Wasserstoffsäure einfach mit der Sauerstoffbasis verbunden wäre und daß die wechselseitige Zersetzung erst im Momente der Krystallisation einträte. Man hat viele Gründe für und gegen diese Ansicht beigebracht. Wir wollen uns dabei jedoch nicht aufhalten, sondern mit der großen Mehrzahl der Chemiker annehmen, daß jene Zersetzung augenblicklich statt findet, so wie die beiden Körper mit einander in Berührung kommen.

Die Haloïde oder die binären Verbindungen der Metalle mit denjenigen Metalloiden, die mit Wasserstoff Säuren bilden, sind in ihren physikalischen Eigenschaften den Salzen ganz analog. Bei Gegenwart von Wasser verhalten sie sich auch bei vielen chemischen Reaktionen ganz wie einfache Verbindungen von Sauerstoffbasen mit Wasserstoffsäuren. Erwärmt man z. B. Chorkalium mit wasserhaltiger Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Kali und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure; die Zersetzung ist also scheinbar ganz so, als ob eine Verbindung der Wasserstoffsäure mit der Sauerstoffbasis durch Schwefelsäure zersetzt würde. In der Wirklichkeit ist aber jene Zersetzung nicht so einfach: es wird nämlich dabei das Hydratwasser der Schwefelsäure zersetzt, sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Metalle des Haloïdes, sein Wasserstoff bildet mit dem elektronegativen Bestandtheile des Haloïdes Wasserstoffsäure und die Schwefelsäure bildet dann mit dem gebildeten Metalloxyde ein schwefelsaures Salz:

$$KCl + (SO^3 + HO) = (KO + SO^3) + HCl.$$

Wegen der großen Aehnlichkeit, die zwischen den eigentlich so genannten Salzen und diesen binären Verbindungen sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in vielen chemischen Zersetzungen besteht, betrachten viele Chemiker diese Körper als eine besondere Art von Salzen, die sie Haloïdsalze nennen; und

sie nennen deshalb diejenigen Körper, welche mit Wasserstoff die Wasserstoffsäuren und also mit Metallen die Haloidsalze bilden: Salzbilder oder Halogene (von ἅλς, Salz, und γεννάω, ich erzeuge).

Da wir aber den festgestellten Begriff eines Salzes in aller Schärfe festhalten wollen und mit demselben den Einfluß jener binären Verbindungen in die Klasse der Salze nicht in Uebereinstimmung setzen können, so werden wir jene Ansicht nicht annehmen, und diese Klasse von binären Verbindungen, für die man den Namen Haloide, also salzähnliche Substanzen, von ἁλὸς εἶδος, Form des Salzes beibehalten könnte, von den eigentlichen Salzen trennen. Uebrigens bieten die Haloide nur dann Analogien mit den Salzen dar, wenn sie in Wasser auflöslich sind und, in diesem gelöst, chemischen Zersetzungen unterworfen werden.

§ 352. Fast alle Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die aus farblosen Basen und farblosen Säuren gebildeten Salze sind auch farblos. Die Salze, die eine und dieselbe gefärbte Basis mit verschiedenen farblosen Säuren bildet, sind dagegen gefärbt, und meistens ziemlich gleichfarbig, wenn sie aus Wasser krystallisirt werden. Die aus farblosen Basen und gefärbten Säuren gebildeten Salze pflegen sich in ihrer Farbe der freien Säure zu nähern.

Der Geschmack der auflöslichen Salze hängt meistens von der Basis ab; so haben die Natronsalze einen entschieden salzigen Geschmack, ähnlich dem des Kochsalzes; die Kalisalze haben einen salzigen etwas bitteren Geschmack, die Salze der Magnesia einen salzigen und höchst widerlich bittern Geschmack; die Thonerdesalze schmecken süßlich zusammenziehend u. s. w. Oft ertheilt aber auch die Säure dem Salze einen ganz charakteristischen Geschmack, wie z. B. die schweflige Säure, die Metallsäuren, die Sulfosäuren u. s. w.

§ 353. Viele Salze lassen sich sowohl in Verbindung mit gewissen Mengen von Wasser, als auch ganz wasserfrei erhalten. Zahlreiche lösliche Salze verbinden sich bei ihrer Krystallisation mit einer gewissen Menge von Wasser, dem sogenannten Krystallisations- oder kurz, K r y s t a l l w a s s e r. Die Menge dieses Krystallwassers ist bei einem und demselben Salze, wenn es bei der

nämlichen Temperatur aus einer gleichartigen Auflösung krystallisirt, stets dieselbe; auch steht dieselbe zu den Aequivalenten von Säure und Basis des Salzes in einem einfache Aequivalent-Verhältniß. Also folgt das Krystallisationswasser ebensowohl dem Gesetze der Verbindung nach den Verhältnissen, wie alle anderen chemischen Verbindungen.

§ 354. Oft kann sich ein Salz mit sehr verschiedenen Mengen von Krystallwasser verbinden, je nach der Temperatur, bei der es sich aus der nämlichen Auflösung abscheidet. So nimmt das schwefelsaure Natron, wenn es aus einer wässrigen Auflösung bei Temperaturen unter 33° krystallisirt, 10 Aeq. Wasser auf; dagegen krystallisirt es wasserfrei bei Temperaturen über 33°. Das schwefelsaure Manganoxydul, welches bei Temperaturen unter +6° aus wässriger Lösung krystallisirt, enthält 7 Aeq. Wasser, das zwischen +6° und +20° auskrystallisirte Salz enthält nur 6 Aeq. Wasser; krystallisirt es zwischen 20—30°, so nimmt es nur noch 4 Aeq. Wasser auf. Die Krystalle dieser durch ihren Wassergehalt verschiedenen Salze zeigen aber auch in ihrer Form so bedeutende Unterschiede, daß man diese Formen nicht mit einander vereinigen kann; es ergiebt sich hieraus, daß das Krystallwasser ebensowohl, wie andere Substanzen auf die Form der Krystalle von Einfluß ist. Das schwefelsaure Manganoxydul, $(MnO + SO^3) + 7HO$ verliert rasch seine Klarheit; bei +10° zerfällt es bald zu einem feinen Mehl. Nach einiger Zeit enthält es dann nur noch 6 Aeq. Wasser. So hat also das Salz, selbst im festen Zustande, die Zusammensetzung angenommen, welche ihm bei dieser Temperatur zukommt, die es auch angenommen hätte, wäre es aus einer +10° warmen Auflösung krystallisirt. Wird dann das krystallisirte Salz $(MnO + SO^3) + 6HO$ längere Zeit einer Temperatur von +30° ausgesetzt, so zerfällt es und verliert dabei 2 Aeq. Wasser. Es stellt dann also das Salz $(MnO + SO^3) + 4HO$ dar. Wird dieses nun bis 100° erwärmt, so verliert es noch 3 Aeq. Wasser; es hält nun noch 1 Aeq. Wasser zurück, welches man erst bei Temperaturen über 250° daraus vertreiben kann. Man kennt also vom schwefelsauren Manganoxydul fünf verschiedene Bildungen:

$MnO + SO^3$ . . . . . wasserfrei; aus krystallisirtem Salze bei 300°.
$MnO + SO^3 + HO$ aus krystallisirtem Salz bei 120°.
$MnO + SO^3 + 4HO$ krystallisirt zwischen + 20° und + 30°.
$MnD + SO^3 + 6HO$ krystallisirt zwischen + 6° und + 20°.
$MnO + SO^3 + 7HO$ krystallisirt unter + 6°.

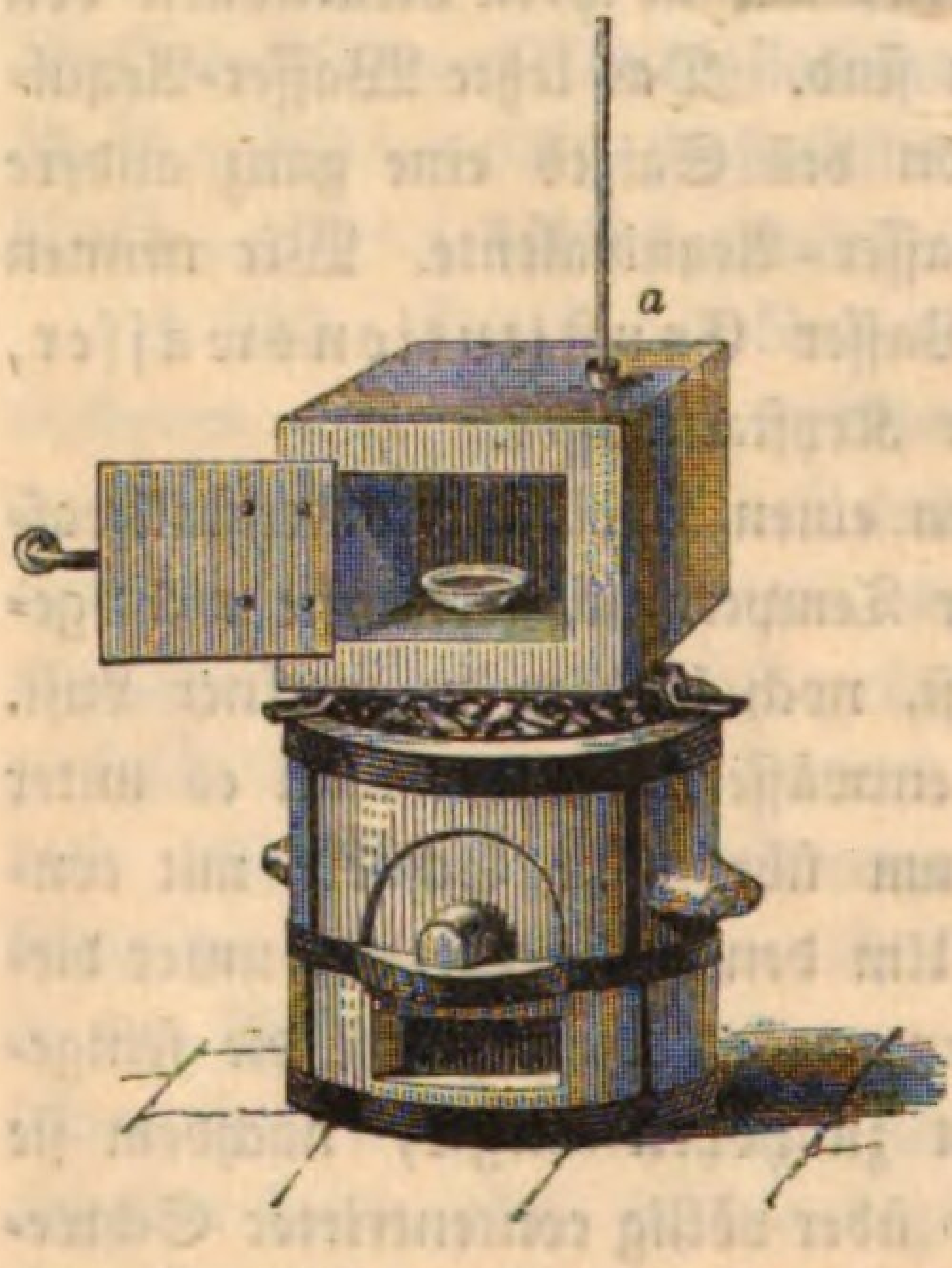
§ 355. Die Salze können also ihr Krystallwasser allmählig verlieren, bei allmählig erhöhten Temperaturen. Es liegt nun der Gedanke sehr nahe, daß dasjenige Wasser, welches schon bei einer niedrigeren Temperatur entweicht, in der Verbindung mit schwächerer Verwandtschaft gebunden ist, als das, welches noch zurückbleibt. Man sieht hieraus, daß es von großem Interesse ist, diese allmähligen Entwässerungen der verschiedenen Salze sorgfältig zu studiren, um die Stellung jedes Aequivalentes Wasser in der Verbindung zu erkennen. Wir werden später selbst noch sehen, daß ein wasserhaltiges Salz sein Wasser nicht immer völlig abgeben kann, ohne in seiner ganzen Zusammensetzung und seinen chemischen Eigenschaften wesentliche Aenderungen zu erleiden. So hat z. B. das phosphorsaure Natron, welches bei einer niedrigen Temperatur krystallisirt ist, die Formel $(2NaO + PO^5) + 25HO$. An der Luft verwittert dies Salz unter Verlust eines Theils von seinem Wasser. Läßt man es bei etwa 30° krystallisiren, so enthalten die Krystalle 8 Aeq. Wasser weniger, und das Salz verwittert nicht mehr an der Luft; es entspricht dann der Formel $(2Na + PO^5) + 17HO$. Erhitzt man dies Salz bis 150°, so verliert es 16 Aeq. Wasser; nur 1 Aeq. bleibt zurück und das Salz ist dann: $(2Na + PO^5) + HO$. Löst man nun dies Salz wieder auf in Wasser, so krystallisirt es bei niedriger Temperatur wieder, wie vorher, mit 25 Aeq. und bei 30° mit 17 Aeq. Wasser. Die stattgefundene Entwässerung hatte also bis jetzt auf Zusammensetzung und Eigenschaften des Salzes insofern keinen bleibenden Einfluß geübt, als es wieder in den anfänglichen Zustand zurückkehren kann, sobald ihm nur das Wasser bei den passenden Temperaturen wieder dargeboten wird. Erhitzt man das Salz nun aber zum Dunkelrothglühen, so verliert es sein letztes Aeq. Wasser und damit ist seine Constitution wesentlich geändert. Denn löst man es dann wieder auf in Wasser und läßt es krystallisiren, so

erhält man nicht mehr die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, sondern andere, die in ihren Formen, wie in ihren Reaktionen von den gewöhnlichen ganz verschieden sind. Das letzte Wasser-Aequivalent hat also für die Constitution des Salzes eine ganz andere Wichtigkeit, als die übrigen Wasser-Aequivalente. Wir nennen deshalb hier dies letzte Aeq. Wasser Constitutionswasser, alle die übrigen Aequivalente aber Krystallwasser.

§ 356. Viele Salze verlieren einen Theil ihres Krystallwassers an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie nicht gerade mit Wasserdampf gesättigt ist, noch leichter in trockner Luft. Man kann oft ein Salz sehr weit entwässern, wenn man es unter die Luftpumpe in den leeren Raum über eine Schaale mit concentrirter Schwefelsäure bringt. Um den Wasserverlust unter diesen Umständen genau zu bestimmen, wägt man zuerst die feingepulverte Substanz in einem nicht zu hohen Tiegel; nachdem sie 24 Stunden unter der Luftpumpe über völlig concentrirter Schwefelsäure gestanden hat, wägt man sie wieder, läßt sie dann nochmals wenigstens 12 Stunden wie vorher unter der Luftpumpe stehen und sieht dann, ob noch ein Gewichtsverlust erfolgt ist. Ergiebt die Wägung dasselbe Gewicht, wie die vorige, so ist die Entwässerung, die durch diese Behandlung erreicht werden kann, als beendigt zu betrachten; zeigt sich aber noch eine Gewichtsabnahme, so muß diese Art des Trocknens wiederholt werden, bis die letzte Wägung dasselbe Gewicht ergiebt, wie die vorhergehende.

§ 357. Um die Wassermenge zu bestimmen, die ein Salz bei allmählig erhöhter Temperatur verliert, bedient man sich oft eines sogenannten Oelbades (Fig. 295). Es besteht aus einem kupfernen Kasten mit doppelten Wänden, auf einer Seite mit einer Thür versehen. Der Zwischenraum der beiden Wände wird mit irgend einem fetten Oele fast ganz gefüllt. Ein Thermometer, in der Oeffnung bei a mittelst eines Korks befestigt, taucht mit seinem unteren Ende in das Oel und giebt dessen Temperatur an. Man erwärmt das Ganze auf einem kleinen Ofen allmählig, bis das Thermometer die gewünschte Temperatur anzeigt, bei der man trocknen will, und erhält dann durch die gehörige

Fig. 295.



Regelung des Feuers die Temperatur beständig auf dem nöthigen Punkte. Die zu trocknende gewogene Substanz wird in einem Schälchen in die innere Kammer des Kastens gestellt und die Thür geschlossen.

Da indessen die Temperatur, welche das Thermometer angiebt, von derjenigen der Substanz merklich verschieden sein kann, so wendet man für ganz genaue Bestimmungen dieser Art zweckmäßiger das früher, bei der Oxalsäure (261), beschriebene Verfahren an.

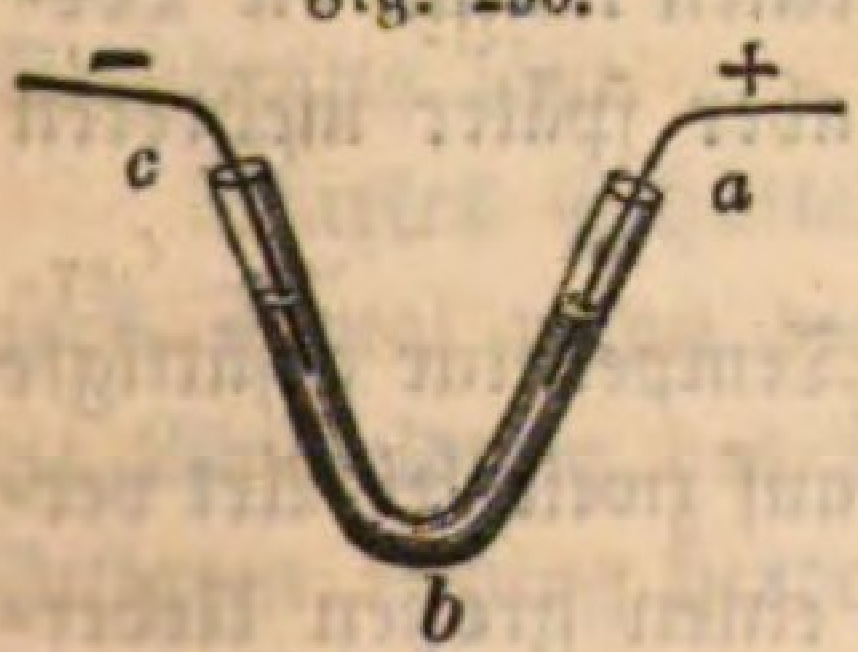
§ 358. Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, schmelzen oft beim Erwärmen, man sagt dann wohl, die Substanz kommt in wässrigen Fluß. Man kann eine solche geschmolzene Masse wie eine Auflösung von wasserfreiem Salz in dem Krystallwasser des Salzes betrachten. Bei fortgesetztem Erwärmen entweicht allmählig das Krystallwasser, wodurch dann die Masse wieder trocken und fest wird. Steigert man dann die Temperatur hoch genug, und kann das Salz diese Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden, so kann es dann wiederum geschmolzen werden; diese Schmelzung des wasserfreien Salzes nennt man dann wohl den feurigen Fluß.

§ 359. Manche wasserfreie Salze zerspringen unter Knistern, wenn sie rasch erhitzt werden, wie z. B. wenn man sie auf glühende Kohlen streut. So ist es mit dem Kochsalz. Man nennt diese Erscheinung das Verknistern oder das Decrepitiren der Salze. Oft wird dies durch geringe Mengen von Wasser veranlaßt, die zwischen den einzelnen Krystallblättchen eingeschlossen sind; dies durch rasches Erwärmen plötzlich in Dampf verwandelte Wasser bringt dann jene kleinen Explosionen hervor. Oft ist dies Verknistern aber auch nur die Folge des schlechten Leitungsvermögens

eines Salzes für die Wärme, wodurch eine Menge kleiner Sprünge und jenes Knistern veranlaßt wird.

§ 360. Wirkung der Elektricität. — Unter der Einwirkung einer elektrischen Säule werden die Salze, zumal wenn sie in Wasser gelöst sind, leicht zersetzt. Ist die Säule sehr kräftig, so kann die Zersetzung verwickelt werden und selbst eine Abscheidung der einzelnen einfachen Bestandtheile erfolgen. Ist sie aber nur schwach, so wird nur die Säure von der Basis am positiven Pole abgeschieden, während sich die freie Basis an den negativen Pol begiebt. Sehr deutlich wird diese Trennung, wenn man den Versuch folgender Maaßen anordnet: man gießt die Auflösung eines neutralen Salzes z. B. schwefelsaures Kali in ein gebogenes Rohr abc (Fig. 296), und färbt die Auflösung schwach violett

Fig. 296.



durch ein wenig Veilchensaft. Dieser Pflanzenfarbestoff wird durch Säuren roth und durch Alkalien grün gefärbt. Die beiden als Pole der Säule dienenden Platindräthe läßt man etwas in die Auflösung tauchen in den beiden Oeffnungen des Rohrs a und c. Hat man in den Schenkel ab den positiven Pol eingesenkt, so färbt sich dort die Flüssigkeit roth, während sie im Schenkel bc, in Berührung mit dem negativen Pole grün wird. Nach kurzer Wirkung der Säule ist die Trennung sehr deutlich und bestimmt, und sie erhält sich, so lange die Flüssigkeit der Wirkung der Säule unterworfen bleibt. Nimmt man aber die Dräthe heraus, so mischen sich die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln wieder allmählig, es bildet sich wieder neutrales schwefelsaures Kali und die ganze Flüssigkeit nimmt wieder ihre frühere violette Farbe an.

§ 361. Die Kenntniß der Löslichkeit der Salze in verschiedenen Flüssigkeiten ist für die Chemie von sehr großer Wichtigkeit, denn auf die verschiedene Löslichkeit derselben gründen sich die meisten Verfahrungsarten, die wir zu ihrer Trennung anwenden, wenn sie miteinander gemischt sind; auch zahlreiche Methoden zur Darstellung von vielen Körpern stützen sich auf Unterschiede von Salzen in Bezug auf diese Eigenschaft.

Das Wasser ist das am allgemeinsten angewandte und das

wichtigste Lösungsmittel für die Salze; es löst eine große Anzahl von Salzen, und zwar oft in beträchtlicher Menge auf. Einige Salze, und hauptsächlich solche, die im Wasser sehr leicht löslich sind, werden auch von Weingeist und von Holzgeist aufgelöst.

Die Löslichkeit der Salze ist nach der Temperatur verschieden, und muß für die verschiedenen Grade der Thermometerskale von den niedrigsten Temperaturen bis zu der Temperatur bestimmt werden, wobei die gesättigte Lösung unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre zum Sieden kommt. Es würde selbst von großem Interesse sein, die Löslichkeitsverhältnisse der Salze bei noch höheren Temperaturen zu untersuchen, indem man luftdicht verschlossene Gefäße anwendete, in denen man den Druck, also auch die Temperatur, beliebig erhöhen könnte. Es ist jedoch bisher in dieser Beziehung nur wenig geschehen. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu; wir werden aber später mehreren Ausnahmen von dieser Regel begegnen.

§ 362. Um eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung eines Salzes zu erhalten, kann man auf zweierlei Art verfahren. Man schüttet das Lösungsmittel auf einen großen Ueberschuß des Salzes, so daß die Salzstückchen aus der Flüssigkeit hervorragen, und erhält dann das Ganze mehrere Stunden lang auf der Temperatur, bei der die Löslichkeit bestimmt werden soll. Die abgegossene Flüssigkeit enthält dann völlig die Menge Salz gelöst, die sie bei jener Temperatur in Berührung mit dem krystallisirten Salze auflösen kann; man sagt dann, sie ist *gesättigt*.

Das zweite Verfahren, um eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung zu erhalten, ist folgendes: man bereitet zuerst eine Lösung, die bei einer höheren Temperatur gesättigt ist, als die, bei der man die Löslichkeit des Salzes bestimmen will, und läßt dann die Flüssigkeit langsam erkalten bis zu der erwünschten Temperatur, in welcher man nun die Lösung eine halbe Stunde lang erhält. Dabei setzt sich meistens ein Theil des Salzes ab, und man behält nur die Salzmenge in der Lösung, die sich bei der gegebenen Temperatur darin gelöst erhalten kann. Die Erfahrung hat gezeigt, daß man nach beiden Methoden dieselben Werthe für die Löslichkeit der Salze erhält. Bei Anwendung der zweiten

Methode werden indessen einige Vorsichtsmaaßregeln erfordert. Man hat nämlich gefunden, daß eine Flüssigkeit, wenn sie nicht mit Krystallen des in der Auflösung enthaltenen Salzes in Berührung ist, dann viel mehr Salz in Auflösung halten kann, als der wirklichen Löslichkeit des Salzes bei dieser Temperatur entspricht. Die gesättigten Lösungen gewisser Salze, die in der Wärme leichter löslich sind, als in der Kälte, können oft um mehrere Grade abgekühlt werden, ohne zu krystallisiren. Läßt man dann in solche Lösungen nur ein kleinen Krystall vom Salze fallen, womit sie übersättigt sind, so scheidet sich der Ueberschuß des Salzes sogleich ab, so daß dann nach kurzer Zeit die Lösung nur noch die normale Salzmenge enthält, die sie bei dieser Temperatur lösen kann. Diese abnormen Löslichkeitserscheinungen treten also nicht auf, sobald man die Flüssigkeiten mit einem Ueberschusse von Salz in Berührung läßt.

Starkes Schütteln, so wie das Eintauchen eines fremden Körpers, zumal wenn dieser eine rauhe Oberfläche darbietet, rufen oft die Abscheidung des überschüssig gelösten Salzes aus einer übersättigten Lösung hervor. Diese Erscheinung ist ganz analog der beim Gefrieren des Wassers sich darbietenden und ist auch derselben Ursache zuzuschreiben, nämlich einer gewissen Schwierigkeit, mit der sich die Salzmoleküle in einer ganz ruhigen Flüssigkeit in Bewegung setzen und behufs krystallinischer Aneinanderlagerung gehörig ordnen können. Deshalb läßt sich Wasser in einem völlig ruhigstehenden Gefäße mehrere Grade unter 0°, den gewöhnlichen Gefrierpunkt des Wassers, abkühlen, ohne in den festen Zustand überzugehen; sobald man aber ein Stückchen Eis hineinwirft oder eine ausgezogene Glasspitze hineintaucht, erstarrt dann meistens plötzlich das ganze Wasser.

§ 363. Das schwefelsaure Natron bietet ein sehr merkwürdiges Beispiel jener Trägheit der Salzmoleküle in einer Auflösung dar. Die Auflöslichkeit des Salzes nimmt von 0° bis 33° sehr rasch zu. Bei weiterer Temperaturerhöhung, von 33° an, nimmt die Löslichkeit wieder ab, aber nicht so schnell, wie sie vorher von 0° bis 33° zunahm, und bei der Siedhitze enthält die Lösung bedeutend mehr gelöst als bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttet

man eine ganz dünne Schicht von Terpenthinöl auf eine warme und gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron und läßt dann die Auflösung langsam an einem Orte erkalten, wo sie nicht bewegt wird, so erfolgt keine Ausscheidung von Krystallen, selbst wenn in Folge der gesunkenen Temperatur nur noch die Hälfte des schwefelsauren Natrons nach seiner normalen Löslichkeit in Auflösung bleiben könnte. So wie man dann aber eine Glasspitze durch die Oelschicht hindurch bis in die Auflösung senkt, so beginnt die Krystallisation sogleich.

Noch auffallender ist folgender Versuch mit demselben Salze: Man gießt eine heiß gesättigte Lösung des Salzes in ein Glasrohr, welches an einem Ende geschlossen und vor dem offenen Ende dünn ausgezogen ist (Fig. 297), so daß dies Rohr etwa in der Länge ab gefüllt wird. Man versetzt die Flüssigkeit ins Sieden, um die Luft auszutreiben, und schmilzt dann, unter fortwährendem schwachen Sieden, vor dem Löthrohr den ausgezogenen Theil des Rohrs bei e ab. Das luftdicht verschlossene Rohr läßt man nun erkalten. Es erfolgt keine Krystallisation, selbst dann nicht, wenn man das Rohr bis 0° abkühlt; wo dann doch zehnmal soviel Salz in der Lösung enthalten ist, als nach den normalen Lösungsverhältnissen enthalten sein sollte. Man kann das Rohr sogar heftig schütteln, ohne daß eine Krystallisation erfolgt. So wie man aber die ausgezogene Spitze rasch abbricht, krystallisirt das Salz augenblicklich und die Flüssigkeit erstarrt zu einer festen Masse. Gleichzeitig erwärmt sich das Rohr so sehr, daß man es in der Hand fühlen kann. Diese Wärme-Entwickelung ist die Folge davon, daß alle Körper bei ihrem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand gewisse Mengen von Wärme entwickeln. Da das aufgelöste

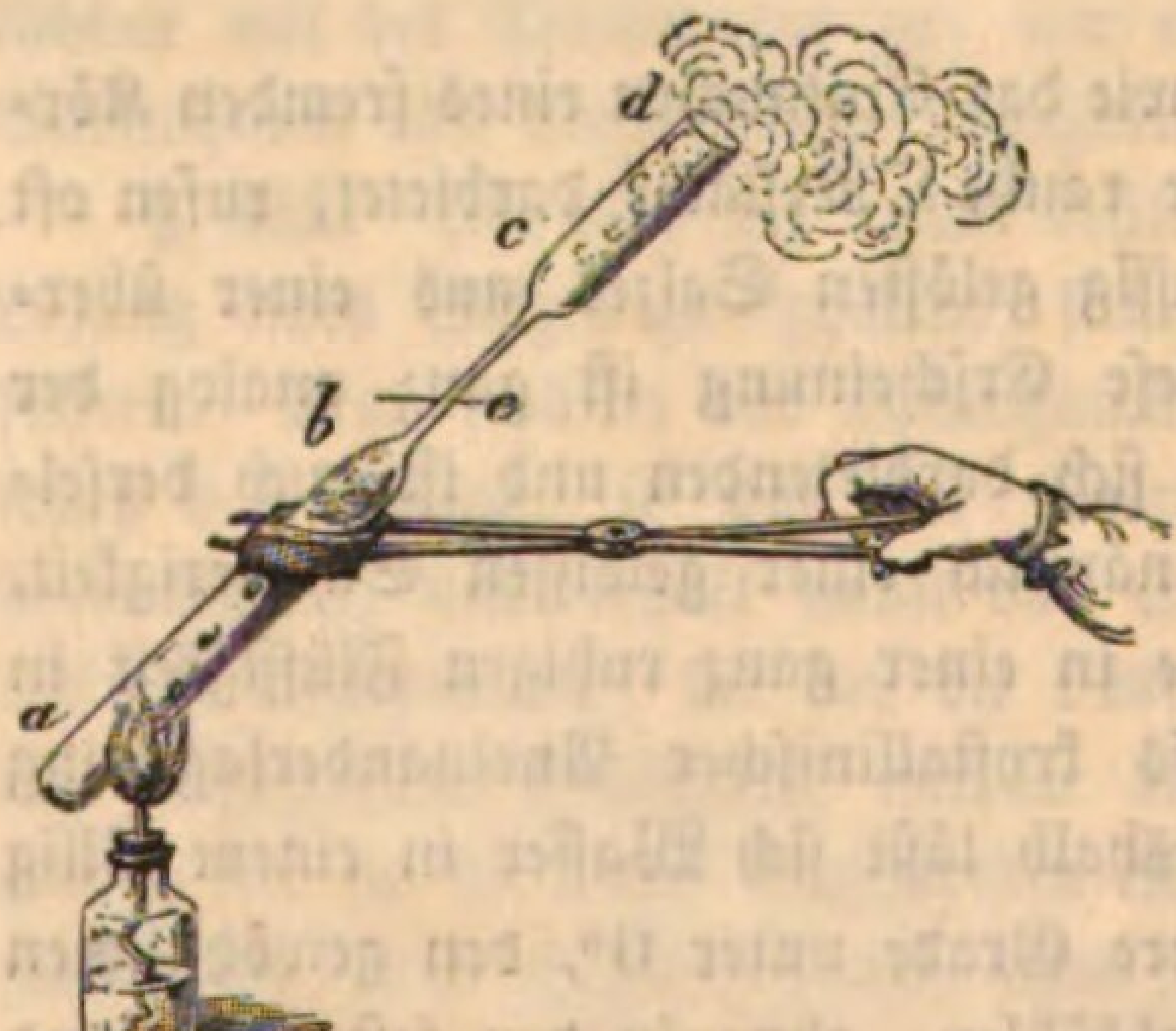


Fig. 297.

schwefelsaure Natron flüssig war, beim Krystallisiren aber fest wurde, so mußte es Wärme entwickeln. Diese Wärme-Entwickelung findet bei jeder Krystallisation eines Salzes aus einer Auflösung statt, ist aber nur dann leicht wahrzunehmen, wenn die Krystallisation in reichlichen Massen und plötzlich eintritt. Erfolgt sie langsam, wie z. B. beim langsamen Erkalten der gesättigten Lösung an der Luft, so verzögert die durch das Festwerden des Salzes entwickelte Wärme nur die Schnelligkeit des Erkaltens. Geschieht die Krystallisation durch freiwilliges Verdampfen, so erfolgt sie noch langsamer; durch das Verdunsten wird Wärme gebunden, und es läßt sich dann die bei der Krystallisation des Salzes entwickelte Wärme nur durch sehr genaue und empfindliche Versuche nachweisen.

§ 364. Um die Löslichkeit eines Salzes in Wasser bei einer gegebenen Temperatur zu bestimmen, untersucht man immer, wieviel Salz in einer Lösung enthalten ist, die man bei dieser Temperatur gesättigt hat. Man bereitet sich nach einer der beiden oben angegebenen Methoden eine solche Lösung, die man jedoch wenigstens eine halbe Stunde bei der zu beachtenden Temperatur mit einem Ueberschuß von krystallisirtem Salz in Berührung läßt. Von dieser schüttet man etwa 50 Gramm in einen kleinen Kolben (Fig. 298), dessen Hals ungefähr 2 Decimeter Länge hat,

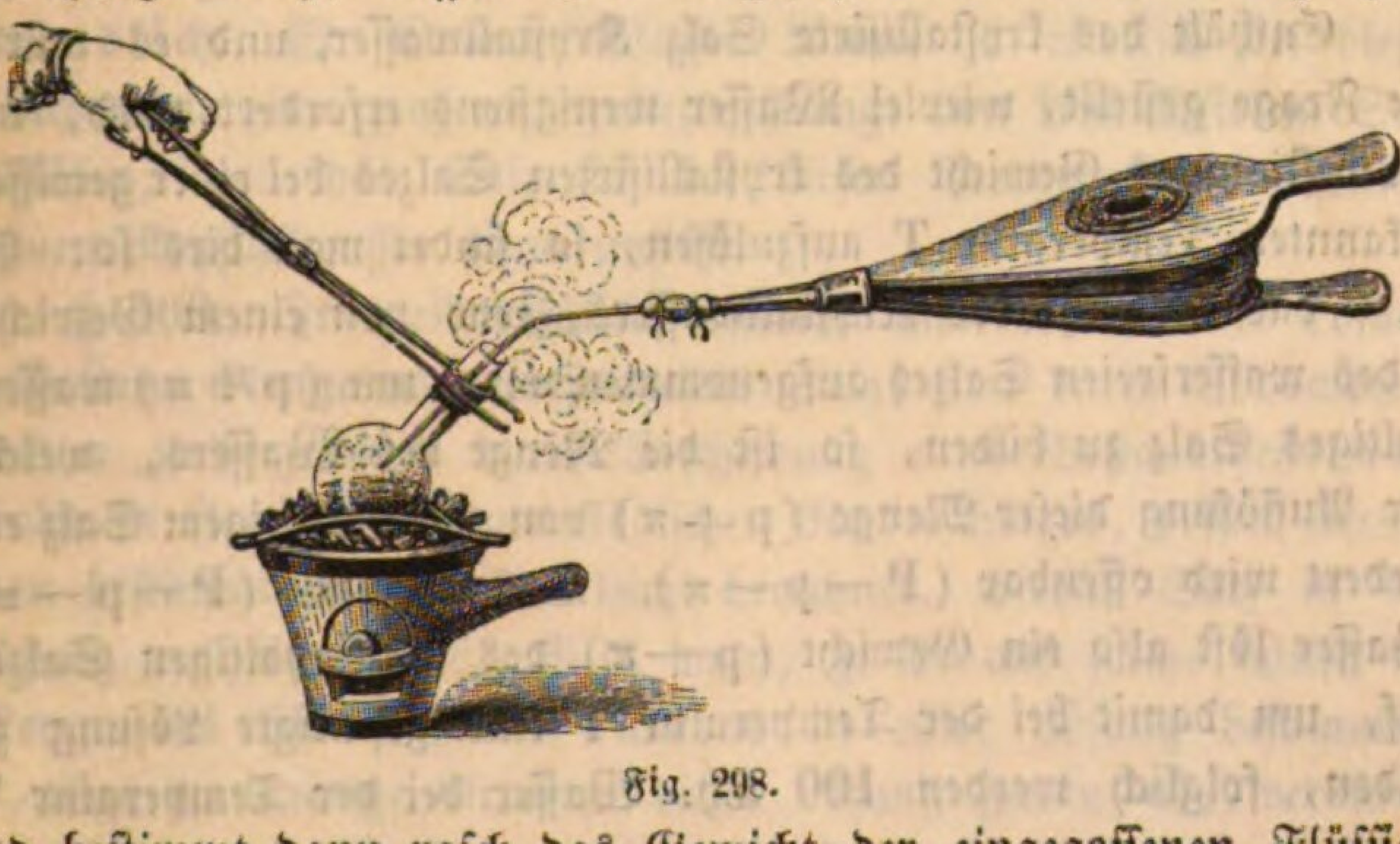


Fig. 298.

und bestimmt dann rasch das Gewicht der eingegossenen Flüssigkeit. Man läßt nun die Flüssigkeit durch Sieden verdampfen, wo-

bei man das Kölbchen jedoch so auf den Ofen stellt, daß sein Hals etwa um 45° geneigt ist, damit man nicht durch das Spritzen der siedenden Flüssigkeit einen Verlust an Salz erleidet. In dieser Stellung hält man den Kolben mit einer Zange fest, deren Schenkel durch passend geformte Korkstücke hindurchgesteckt sind, zwischen welche man den Kolbenhals einklemmt. Ist die Flüssigkeit verdunstet, so setzt man das Erwärmen noch fort, bis das Salz auch sein etwaiges Krystallwasser verloren hat. Um die letzten Reste von Feuchtigkeit schneller zu entfernen, führt man ein schwach gebogenes Glasrohr, welches an die Mündung eines kleinen Blasebalgs gebunden ist, in den Kolben ein und bläst dann langsam Luft in denselben ein. Durch diesen Luftwechsel wird das Salz rasch völlig ausgetrocknet. Nach dem Erkalten findet man bei der Wägung des Kolbens das Gewicht des wasserfreien Salzes, welches in der Lösung enthalten war.

Es sei **P** das Gewicht der Lösung, die man zur Verdampfung in den Kolben brachte, p das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes, so ist $(P - p)$ das Gewicht des Wassers. Ein Gewicht $(P - p)$ Wasser löst also ein Gewicht p von wasserfreiem Salze auf, bei einer gewissen Temperatur **T**, folglich lösen dann 100 Gewichtsth. Wasser auf: $100 . \frac{p}{P - p}$ wasserfreies Salz.

Enthält das krystallisirte Salz Krystallwasser, und es würde die Frage gestellt, wieviel Wasser wenigstens erfordert wird, um ein bestimmtes Gewicht des krystallisirten Salzes bei einer gewissen bekannten Temperatur **T** aufzulösen, so findet man dies so: Es sei π das Gewicht des Krystallwassers, was von einem Gewichte p des wasserfreien Salzes aufgenommen wird, um $(p + \pi)$ wasserhaltiges Salz zu bilden, so ist die Menge des Wassers, welche zur Auflösung dieser Menge $(p + \pi)$ von wasserhaltigem Salz erfordert wird offenbar $(P - p - \pi)$. Das Gewicht $(P - p - \pi)$ Wasser löst also ein Gewicht $(p + \pi)$ des wasserhaltigen Salzes auf, um damit bei der Temperatur **T** eine gesättigte Lösung zu bilden, folglich werden **100** Th. Wasser bei der Temperatur **T** mit einem Gewicht $100 . \frac{p + \pi}{P - p - \pi}$ von krystallisirtem wasserhalti=

gem Salze eine gesättigte Lösung geben; oder es werden sich 100 Th. dieses Salzes bei jener Temperatur in einem Gewichte $100.\frac{P-p-\pi}{p+\pi}$ von Wasser lösen.

§ 365. Die Auflöslichkeit eines Krystallwasser enthaltenden Salzes bei verschiedenen Temperaturen läßt sich auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder durch die Gesammtmenge von Wasser, welche eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte Lösung enthält, oder durch die Wassermenge, welche zur gesättigten Lösung bei der Temperatur T von einem gewissen Gewichte des wasserhaltigen Salzes verlangt wird. Im ersten Falle wird die Löslichkeit auf das wasserfreie Salz bezogen und das Krystallwasser, als zur Lösung mitwirkend, in Rechnung gebracht; im zweiten Falle nimmt man an, das Salz existire in der Auflösung als ein wasserhaltiges, so daß also nur das zugesetzte Wasser, ohne Mitwirkung des Krystallwassers, die Lösung bewirke.

Mehrere wasserhaltige Salze schmelzen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur in ihrem Krystallwasser; sie gerathen in den sogenannten wäßrigen Fluß. Bei der Temperatur dieses Flusses löst offenbar das Gewicht π Wasser ein Gewicht p des wasserfreien Salzes auf; die Auflöslichkeit des krystallisirten wasserhaltigen Salzes in Wasser wird dann aber bei dieser Temperatur unendlich. Ein Gramm Wasser könnte ja wirklich bei dieser Temperatur eine ganz unbegränzte Menge von krystallisirtem Salz auflösen, weil das Salz sich bei dieser Temperatur in seinem eignen Krystallwasser schon auflöst.

§ 366. In vielen Fällen bestimmt man die in einer Lösung enthaltene Menge von wasserfreiem Salz, statt durch Abdampfen, leichter und genauer durch Abscheidung eines Bestandtheils vom Salze in Form eines unauflöslichen Niederschlages, dessen Menge man bestimmt und hieraus leicht berechnet, wieviel Salz in der Lösung enthalten war. Will man, z. B. auf solche Weise die Menge des schwefelsauren Natrons in einer Lösung bestimmen, so wägt man einige Gramme dieser Lösung genau ab, verdünnt sie gehörig mit Wasser und setzt hiezu eine Auflösung von Chlorbaryum im Ueberschuß hinzu. Der gefällte schwefelsaure Baryt

wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der so erhaltenen Menge von schwefelsaurem Baryt findet man leicht das Gewicht des schwefelsauren Natrons, aus dem es entstanden ist. Nämlich, wenn p das Gewicht des schwefelsauren Baryts ist, und die Zusammensetzung dieses schwefelsauren Salzes folgende ist:

1	Aeq.	Baryt	958,0
1	„	Schwefelsäure	500,0
1	„	schwefelsaurer Baryt	1458,0,

so entspricht das Gewicht p von schwefelsaurem Baryt einer Gewichtsmenge $p.\frac{500}{1458}$ Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Natron enthält:

1	Aeq.	Natron	387,2
1	„	Schwefelsäure	500,0
1	„	schwefelsaures Natron	887,2.

Das Gewicht des schwefelsauren Natrons, welches dem Gewichte $p.\frac{500}{1458}$ Schwefelsäure entspricht, und folglich auch dem Gewichte p von schwefelsaurem Baryt, findet sich aus folgender Proportion:

$$500{,}0 : 887{,}2 = p\,.\frac{500}{1458} : x \text{ also } x = p\,.\frac{887{,}2}{1458{,}0}.$$

Auf dieselbe Weise läßt sich die Löslichkeit jedes andern schwefelsauren Salzes bestimmen.

Umgekehrt kann man die Auflöslichkeit der Barytsalze durch Fällung ihrer Lösung mit inem löslichen schwefelsauren Salze bestimmen, indem man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge des in der Lösung gewesenen Barytsalzes berechnet.

Die Löslichkeit der Chlor-, Brom- und Jod-Metalle läßt sich auf analoge Weise durch Fällung in der Lösungen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmen.

Für manche Salze und Haloide bleibt nur ein analytisches Verfahren der letzten Art übrig, um deren Löslichkeit zu bestimmen, indem ihre Lösungen Veränderungen oder Zersetzungen er-

leiden, bevor sie zur Trockne gebracht werden können, wie z. B. das Chlormagnesium.

§ 367. Gesetzt man habe nun die Löslichkeit eines Salzes in Wasser für alle Temperaturen bestimmt, von den niedrigsten an bis zu der, wobei die Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, so wird man die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Temperatur graphisch durch Curven darstellen können, indem man die Temperaturen auf die Abscissenlinie zählt und als correspondirende Ordinaten Längen aufträgt, welche den Salzmengen proportional sind, die von einer und derselben Menge von Wasser aufgelöst werden. Selbst wenn man nur eine gewisse Anzahl (8—10) von direkten Löslichkeitsbestimmungen für passende Temperaturintervalle gemacht hat, so läßt sich eine solche Curve mit genügender Genauigkeit construiren, aus der man dann die Löslichkeit eines Salzes bei allen Temperaturen leicht ersehen kann.

Die hier beigefügte Tafel zeigt die Löslichkeitscurven vieler Salze; mit Ausnahme der einen Curve des wasserhaltigen Chlorbaryum und der einen Curve für das wasserhaltige schwefelsaure Natron, beziehen sich alle auf wasserfreie Salze. Die horizontale Linie AX ist in 120 gleiche Theile getheilt, von denen ein jeder einem Grade des hunderttheiligen Thermometers entspricht, wo also die Temperatur des schmelzenden Eises dem Nullpunkte der Theilung entspricht. Auf der Verticallinie AY sind 100 gleiche Theile abgetragen, die aber nicht nothwendig den Theilen der horizontalen Linie AX gleich sein müssen.

Wir wollen annehmen, es sollte die Curve der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser construirt werden aus folgenden Ergebnissen der direkten Versuche:

Temperatur.	Wasserfreies in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.	Krystallisirtes in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.
0°,00	5,02	12,17
11,67	10,12	26,38
13,30	11,74	31,33
17,91	16,73	48,28
25,05	28,11	99,48
28,76	37,35	161,53

Temperatur.	Wasserfreies in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.	Krystallisirtes in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.
30,75	43,05	215,77
31,84	47,37	270,22
32,73	50,65	322,12
33,88	50,04	312,11
40,15	48,78	291,44
45,04	47,81	276,91
50,40	46,82	262,35
59,79	45,42	244,30
70,61	44,35	229,70
84,42	42,96	217,30
103,17	42,65	210,20

Wir zählen nun die in der ersten Colonne aufgeführten Temperaturen auf der Abscissenlinie und nehmen auf den correspondirenden Ordinaten eine Anzahl von Theilen, die derjenigen gleich ist, welche die Zahl der in 100 Gramm Wasser gelösten Gramme Salz angiebt. Diese letzteren Zahlen finden sich in der zweiten Colonne der vorstehenden Tabelle für die Löslichkeit des wasserfreien Salzes und in der dritten die für das krystallisirte wasserhaltige Salz $(NaO + SO^3) + 10HO$.

Die Zahlen der zweiten Colonne sind die direkten Ergebnisse des Versuches. Aus diesen werden die der dritten Colonne auf folgende Weise gefunden:

Das Aequivalent des wasserfreien schwefelsauren Natrons ist 887,2.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist:

1	Aeq. wasserfreies schwefelsaures Natron . .	887,2
10	„ Krystallwasser	1125,0
1	„ krystallis. schwefelsaures Natron . . .	2012,2.

Wir wollen annehmen, daß 100 Gr. Wasser bei der Temperatur T p Gramme wasserfreies Salz lösen. Es entsprechen dann diese p Gramme des wasserfreien Salzes $p.\frac{2012,2}{887,2}$ Gr. des krystallisirten Salzes, zu dessen Bildung $p.\frac{1125,0}{887,2}$ Gramm vom

wasserfreien Salze aufgenommen werden als Krystallwasser. Man kann also sagen, daß sich $p \cdot \frac{2012,2}{887,2}$ Gr. krystallisirtes schwefelsaures Natron in $100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2}$ Gr. Wasser gelöst haben. Die in 100 Gr. Wasser lösliche Menge von krystallisirtem Salz findet sich also aus folgender Proportion:

$$100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2} : p \cdot \frac{2012,2}{887,2} = 100 : x,$$

$$\text{wonach } x = 100\, p \cdot \frac{2012,2}{887,2} \cdot \frac{1}{100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2}}$$

§ 368. Auf unserer Tafel läßt sich nun die Löslichkeits-Curve für das schwefelsaure Natron zwischen den Temperaturen von 0° bis 25° auf die gewöhnliche Weise construiren, sie ist innerhalb dieser Temperaturgrenzen im Schenkel BC gegeben. Da aber 100 Gr. Wasser bei Temperaturen über 25° mehr als 100 Gr. krystallisirtes Salz lösen, und folglich die Ordinaten größer als 100 werden, so können sie nicht mehr auf die gewöhnliche Weise auf unserer Tafel aufgetragen werden. Denkt man sich nun aber eine zweite Tafel ganz gleich der ersten an diese oben angesetzt, so hätte man statt 100 dann 200 Theile der vertikalen Ordinatenlinie; man könnte auf dieser zweiten Tafel dann die Curve fortsetzen, bis bei den Temperaturen über 30° die gelöste Menge des Salzes auch 200 überschreitet, wo dann die Curve auf einer dritten Tafel, und so fort, weitergeführt werden müßte. Man kann sich nun denken, daß die zweite, dritte und vierte Tafel, nachdem sie so einander an die erste oben angesetzt waren, auf diese übertragen sind. Der Abschnitt der Curve, wo die Ordinaten zwischen 100 und 200 liegen, erhält dann die Richtung DE; der Abschnitt derselben, welcher die Ordinaten zwischen 200 und 300 umfaßt, kommt in die Richtung FG, und der die Ordinaten über 300 enthaltende Curventheil erhält dann die Lage HIK; derjenige Abschnitt endlich, dessen Ordinaten von neuem zwischen 300 und 200 fallen und der die Temperaturen von 36° bis 110° umfaßt, erhält die Richtung LM. Will man also die

wahren Ordinaten des Abschnittes **DE** haben, so muß man zu den auf der Tafel abgelesenen 100 hinzufügen, ebenso den auf den Abschnitten **FG** und **LM** abgelesenen 200, und denen des Stückes **HIK** 300. Dieselbe Art der Construction müßte für die Löslichkeitscurve anderer Salze angewandt werden, wenn ihre Löslichkeit bei einer gewissen Temperaturerhöhung 100 überschreitet, wie z. B. beim salpetersauren Kali.

§ 369. Die Löslichkeit einer bedeutenden Anzahl von Salzen nimmt fast in direktem Verhältnisse mit der Temperatur zu, so daß ihre Löslichkeitscurve kaum von einer geraden Linie abweicht. Manchmal ist diese Linie nur ganz schwach gegen die Abscissenlinie geneigt; so ist es beim Chlornatrium, dessen Löslichkeit durch Temperaturerhöhung nicht bedeutend zunimmt. Die geraden Linien, welche die Löslichkeit des schwefelsauren Kali, des Chlorkalium, des Chlorbaryum und der schwefelsauren Magnesia angeben, sind viel stärker gegen die Abscissenlinie geneigt. Die Löslichkeitscurven des salpetersauren Baryts, des chlorsauren Kali und des salpetersauren Kali richten ihre Convexität gegen die Abscissenaxe; die Curve des salpetersauren Kali erhebt sich mit wachsenden Abscissen sehr rasch.

Eine sehr merkwürdige Form zeigt die Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natron: sie erhebt sich von 0° bis 33° sehr rasch, bei 33° kulminirt sie, erscheint hier scharf umgeknickt, und senkt sich nun gegen die Abscissenaxe, der sie immer ihre Convexität zuwendet. Der sonderbare Punkt, den diese Curve für die Abscisse von 33° darbietet, entspricht einer merkwürdigen Veränderung, welche in der Constitution dieses Salzes bei dieser Temperatur vorgeht. Läßt man nämlich schwefelsaures Natron durch Verdampfen aus einer Flüssigkeit krystallisiren, deren Temperatur man beständig unter 33° hält, so krystallisirt stets das wasserhaltige Salz $(NaO + SO^3) + 10HO$. Läßt man aber eine solche Lösung über 33° krystallisiren, so setzt sich stets wasserfreies Salz ab $(NaO + SO^3)$. So fällt also die plötzliche Richtungsänderung in dieser Curve für die Abscisse von 33° mit einer Aenderung des Salzes zusammen, die es bei dieser Temperatur erfährt. Der erste Abschnitt der Curve, welcher die Abscissen von 0 – 33

enthält, wäre also auf das wasserhaltige krystallisirte Salz ($NaO + SO^3$) + 10 HO zu beziehen, der zweite Abschnitt von der Abscisse 33 bis zu der des Siedpunktes der gesättigten Lösung bezöge sich aber auf ein anderes Salz, nämlich das wasserfreie schwefelsaure Natron ($NaO + SO^3$).

§ 370. Die Kenntniß der relativen Löslichkeit verschiedener Salze bei verschiedenen Temperaturen bietet auch deshalb großes Interesse dar, weil sie uns in den Stand setzt vorauszusehen, in welcher Reihenfolge diese Salze bei einer gewissen Temperatur krystallisiren werden, wenn man ihre gemischte Lösung verdampft. Denken wir uns nur zwei Salze in einer Lösung gemengt, salpetersaures Kali und Chlornatrium. Diese beiden Salze haben bei 23°,6 gleich große Löslichkeit; dieser Abscisse entspricht der Durchschnittspunkt der beiden Curven. Unter 23°,6 wird die Löslichkeit des salpetersauren Kali geringer, als die des Chlornatrium, während über 23°,6 das salpetersaure Kali leichter löslich wird als Chlornatrium. Es ergiebt sich hieraus, daß aus einer Lösung, die Chlornatrium und salpetersaures Kali in gleichen Verhältnissen enthält, beim Verdampfen unter 23°,6 zuerst salpetersaures Kali, dagegen über 23°,6 zuerst Chlornatrium krystallisiren wird.

Oft veranlassen sogar die Umkehrungen, welche in der Reihenfolge der Löslichkeit verschiedener Salze durch die Temperaturänderungen hervorgebracht werden, doppelte Zersetzungen, wovon man technische Anwendung macht. Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia bieten ein merkwürdiges Beispiel dieser Art. Läßt man eine Lösung von Chlornatrium und von schwefelsaurer Magnesia bei einer Temperatur über 12° verdampfen, so krystallisirt zuerst Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia bleibt gelöst. Wenn dagegen die Verdunstung unter 7—8° stattfindet, oder noch besser, wenn man die bei 15° gesättigte Lösung auf 0° abkühlt, so setzt sich schwefelsaures Natron in Krystallen ab, und die Flüssigkeit enthält Chlormagnesium. Also hat eine doppelte Zersetzung in diesem letzteren Falle stattgefunden.

§ 371. Es muß hier indessen hervorgehoben werden, daß das bisher über die Löslichkeit der Salze gesagte sich nur auf ihre Löslichkeit in reinem Wasser bezieht, und daß diese Löslichkeit eine

ganz andere werden kann, wenn das Wasser schon andere Salz gelöst enthält. So kann eine Auflösung von salpetersaurem Kali, die bei einer gegebenen Temperatur bereits soviel aufgelöst hat, daß sie von jenem Salze nichts mehr aufzunehmen vermag, wiederum davon eine beträchtliche Menge aufnehmen, wenn man in der Auflösung zuvor eine gewisse Menge Chlornatrium auflöst. Demnach ist also die Löslichkeit des salpetersauren Kali in einer Auflösung von Chlornatrium bedeutender, als in reinem Wasser. Dagegen ist seine Löslichkeit in einer Auflösung von Chlorkalium geringer als die in reinem Wasser. Bei der Auflösung dieses Salzes in einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali wird ein Theil des letzteren in kleinen Krystallen gefällt.

Die Beobachtung hat ergeben; wenn zwei Salze mit verschiedenen Säuren und Basen sich wechselseitig zersetzen können, so kann die Anwesenheit eines dieser Salze die Auflöslichkeit des anderen befördern. Das findet statt, wenn man in eine Auflösung von Chlornatrium Salpeter bringt, indem sich dann salpetersaures Natron und Chlorkalium bilden, die, wenigstens bei Temperaturen über 25°, leichter löslich sind als Chlornatrium und salpetersaures Kali. Enthalten aber beide Salze dieselbe Base oder dieselbe Säure, so kann keine doppelte Zersetzung unter ihnen statt finden, und in diesem Falle vermindert die Auflösung des einen Salzes im Wasser die Auflöslichkeit des anderen. Deshalb löst eine Auflösung von Chlorkalium weniger salpetersaures Kali auf als reines Wasser. Eine Ausnahme findet jedoch in dem Falle statt, wo die beiden Salze sich verbinden, und ein Doppelsalz bilden, was besondere Eigenschaften besitzt.

§ 372. Die Salzlösungen kommen erst bei höherer Temperatur zum Sieden als reines Wasser; je mehr Salz sie enthalten, um so höher liegt der Siedepunkt der Lösung. Bei der Bestimmung dieses letzteren muß die Kugel des Thermometers in die siedende Flüssigkeit eintauchen, weil der gebildete Dampf in einem nur etwas bedeutenden Abstande von der Flüssigkeit stets nur eine Temperatur von wenig mehr als 100° angiebt.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einer Anzahl gesättigter Salzlösungen.

Namen der Salze.	Die Salzmenge auf 100 Theile Wasser.	Siedepunkt.
Chlorsaures Kali	61,5	104,2
Chlorbaryum	60,1	104,4
Kohlensaures Natron ...	48,5	104,6
Chlorkalium	49,4	108,3
Chlornatrium	41,2	108,4
Chlorammonium	88,9	114,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Chlorstrontium	117,5	117,8
Salpetersaures Natron ..	224,8	121,0
Kohlensaures Kali	205,0	135,0
Salpetersaurer Kalk	362,0	151,0
Chlorcalcium	325,0	179,5

§ 373. Wenn Salze, oder auch allgemeiner, wenn Körper irgend welcher Art sich in Wasser lösen, so tritt dabei bald ein Steigen, bald ein Sinken der Temperatur ein. Eine Substanz, die bei einer niedrigen Temperatur aus einer wässrigen Lösung krystallisirt ist, und also die ganze Menge von Wasser enthält, welche sie bei dieser Temperatur aufnehmen kann, erzeugt bei ihrem Wiederauflösen in Wasser bei eben dieser Temperatur oder bei höheren Temperaturen, Kälte. Diese Kälteerzeugung kommt von einer Wärmeabsorption her, die durch die Zertheilung des Salzes veranlaßt wird, wenn es bei seiner Auflösung in Wasser aus dem festen Zustande in den flüssigen übergeht. Die so gebundene Wärme läßt sich als eine Art latenter Schmelzwärme des Salzes ansehn; sie ist aber sehr verschieden von der eigentlich sogenannten Schmelzwärme, die bei feurig flüssigen Substanzen in Betracht kommt. Wir wollen sie deshalb als latente Auflösungswärme des Salzes bezeichnen.

Das bei niedriger Temperatur krystallisirte und nach der Formel $NaO + SO^3 + 10HO$ zusammengesetzte Salz, erzeugt bei seiner Auflösung in Wasser Kälte; ebenso das krystallisirte Chlorcalcium $CaCl + 6HO$. Die Salze, welche in der Kälte ohne Krystallwasser krystallisiren, wie Chlorkalium und Chlornatrium, veran-

lassen bei ihrer Auflösung in Wasser ebenfalls eine Temperaturerniedrigung.

Die Menge der Wärme, welche gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper absorbiren bei ihrer Lösung in Wasser, ist oft sehr verschieden, selbst bei Körpern, die im Ganzen in ihren Eigenschaften große Analogie darbieten. So sinkt das Thermometer, bei der Lösung von 50 Gramm Kochsalz in 200 Cubikcentimeter Wasser, um 1°,9; dagegen bei der Auflösung von 50 Gr. Chlorkalium in derselben Menge Wasser um 11°,4.

Die wasserfreien Salze, welche aus einer wässrigen Lösung mit Krystallwasser auskrystallisiren, lösen sich in Wasser meistens unter Erwärmung auf. Diese letztere wird bei der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Natron und des wasserfreien Chlorcalcium in Wasser sehr merklich. Es kommen dann hier zwei verschiedene Wirkungen in Betracht: 1) eine Wärmeentwickelung in Folge der Verbindung des wasserfreien Körpers mit Wasser; 2) eine Wärmeabsorption in Folge der Auflösung des wasserhaltigen Körpers in Wasser. Je nachdem nun die eine oder die andere Wirkung die überwiegende ist, wird bei der Auflösung eines Körpers Wärme entweder entwickelt oder gebunden werden.

§ 374. Diejenigen Substanzen, die bei ihrer Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeabsorption veranlassen, wendet man zu den **Kältemischungen** an. Wenn man in 3 Th. Wasser von 10° einen Theil Chlorkalium auflöst, so nimmt die erhaltene Lösung eine Temperatur von — 1°,4 an; wendet man zur Lösung aber Wasser von 0° an, so sinkt die Temperatur der Lösung auf — 11°,4.

Die Abkühlung wird oft noch bedeutender und schneller, wenn man das Salz, statt in reinem Wasser, in einer Säure löst. So erhält man durch Auflösen des krystallisirten schwefelsauren Natron in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Erkältung von 25 bis 30°. Man hat auf dieses Verhalten ein Verfahren gegründet, um in jeder Jahreszeit Eis zu bereiten. Der hiezu angewandte Apparat ist in den Figuren 299 und 300 dargestellt.



Fig. 299.

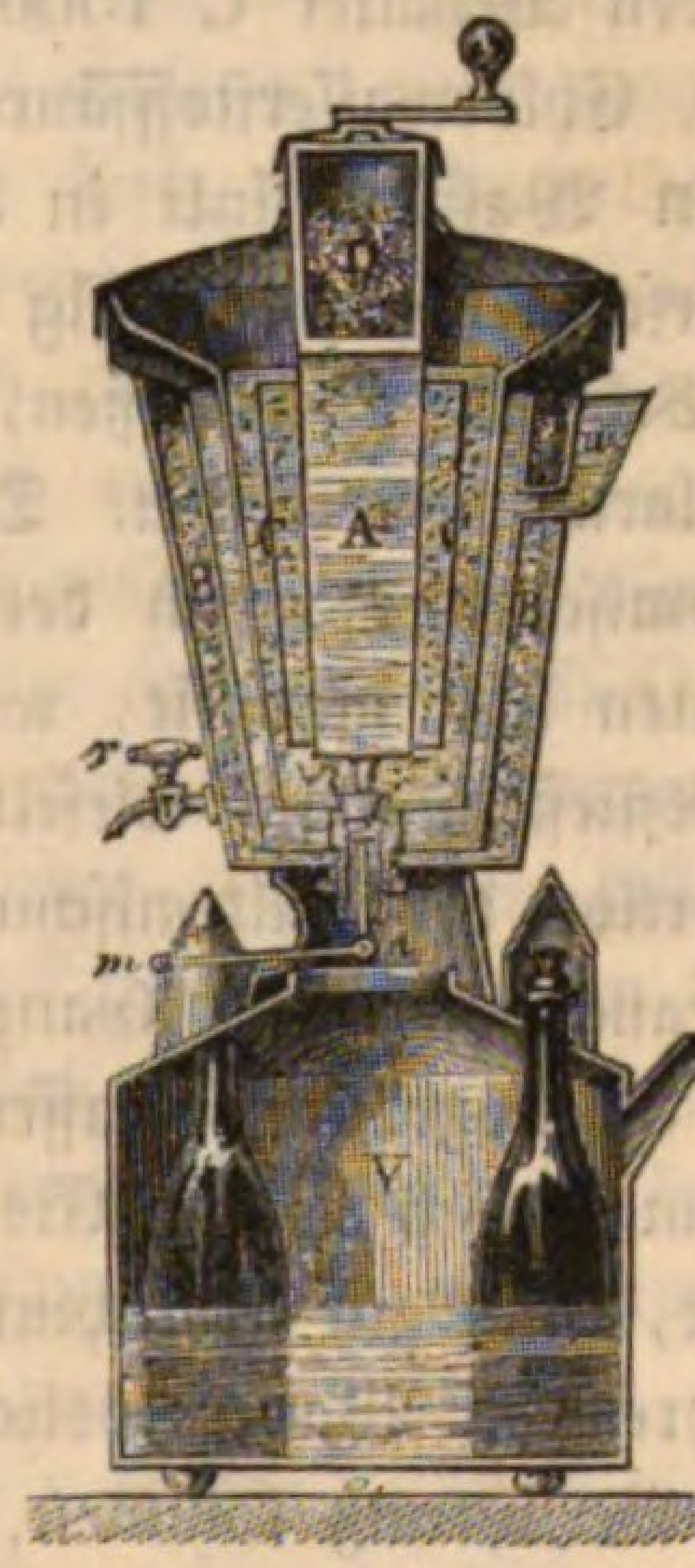


Fig. 300.

Er besteht aus dem hohlen Cylinder C, der zur Aufnahme der Kältemischung dient und selbst von dem cylindrischen Mantel I umgeben ist, der zur Aufnahme des Wassers bestimmt ist, welches dann hier durch die erkältende Wirkung der inneren Kältemischung in einen hohlen Eiscylinder verwandelt wird. In die Kältemischung selbst taucht ein anderes cylindrisches, am unteren Ende geschlossenes Gefäß A, welches man mittelst einer Handhabe drehen kan, wobei es vermittelst passender äußerer Vorsprünge die Kältemischung umrührt und stets neue Theile derselben mit dem inneren und äußeren Behälter in Berührung bringt. Wenn man dies Gefäß A mit Wasser füllt, so gefriert dies Wasser ebensowohl, wie das äußere umgebende Wasser. Um die Erwärmung durch die umgebende Luft zu vermeiden, umgiebt man den Behälter I mit der Hülle B, die aus einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. aus Baumwolle oder Werg, gebildet wird. Mit einem solchen Stoffe füllt man auch den Deckel D, welcher den inneren Cylinder A verschließt. Um aus dem Apparate die möglichst kräftige Leistung zu ziehen, darf man die ganze Kältemischung nicht auf einmal wirken lassen, sondern allmählig. Zuerst bringt

man in den Behälter C 1500 Gramm schwefelsaures Natron und 1200 Gr. Chlorwasserstoffsäure; die Temperatur des zum Gefrieren bestimmten Wassers sinkt in 5—6 Minuten von +25° auf 0°. Wenn diese Mischung flüssig geworden ist, so läßt man sie den unteren Behälter V abfließen, indem man den Stöpsel s mittelst des Hebelarms m n öffnet. Darauf bringt man eine neue Portion der Kältemischung, gleich der ersten, in den Behälter C; nach 15 Minuten läßt man sie, wie die erste Portion, in den Behälter V ausfließen. Auf dieselbe Weise läßt man eine dritte und vierte Portion der Kältemischung, jede 15 Minuten lang, wirken. So verbraucht man im Ganzen 6 Kilogr. schwefelsaures Natron und etwa 5 Kilogr. Chlorwasserstoffsäure; im Verlauf einer Stunde erhält man 5—6 Kilogr. Eis. Die sehr kalte in V aufgesammelte Flüssigkeit, kann zur Abkühlung der Getränke benutzt werden.

Mehrere in Wasser lösliche Salze bringen das Eis, wenn sie damit in Berührung kommen, rasch zum Schmelzen und lösen sich dann in dem gebildeten Wasser auf. Dabei wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht, theils durch die latente Auflösungswärme des Salzes, theils durch die latente Schmelzwärme des Eises. In einer Mischung von zerstoßenem Eis und gepulvertem Kochsalz sinkt die Temperatur bis auf —14°; mischt man feingepulvertes krystallisirtes Chlorcalcium mit Schnee oder gepulvertem Eis, so sinkt die Temperatur bis auf —45°.

Auch durch Mischung von Eis mit einer concentrirten und kalten Lösung von Chlorcalcium kann man eine beträchtliche Kälte hervorbringen; das Eis schmilzt sehr rasch und die Temperatur kann bis auf —30° sinken.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf die Salze und die Haloide.

§ 375. Die Art der Einwirkung der verschiedenen Säuren auf die Salze und Haloide läßt sich nach gewissen allgemeinen Gesetzen, welche die Beobachtung bestätigt hat, vorhersehn; wir wollen dieselben jetzt auseinandersetzen.

Wenn die Säure eines Salzes mit der zugesetzten Säure identisch ist, so verbindet sich oft das Salz mit einer neuen Menge von Säure, und es bildet sich ein Salz mit einem Ueberschusse von Säure. Setzt man dem schwefelsauren Kali, $KO + SO^3$, Schwefelsäure hinzu, so bildet sich zweifach schwefelsaures Kali ($KO + 2SO^3$). Eben so bildet sich aus neutralem kohlensauren Kali, $KO + CO^2$, wenn man Kohlensäure in die Lösung dieses Salzes leitet, das zweifach kohlensaure Kali, $KO + 2CO^2$.

Wenn die Basis des Salzes nicht mehr Säure aufnehmen kann, als sie bereits im Salze gebunden enthält, so löst sich das Salz oft in der zugesetzten Säure auf, vorzüglich wenn diese sehr verdünnt ist. So löst sich zwar das salpetersaure Kali in verdünnter Salpetersäure auf; nach dem Verdampfen krystallisirt indessen aus dieser Lösung salpetersaures Kali ganz unverändert aus.

§ 376. Ist die einwirkende freie Säure nicht dieselbe, wie die im Salze enthaltene, so wird in mehreren Fällen, die wir hier aufzählen wollen, Zersetzung erfolgen:

„Wenn das Salz in Wasser löslich ist und die freie Säure „mit der Basis im Salze eine unlösliche Verbindung bilden kann, „so wird eine Zersetzung statt finden."

Gießt man Schwefelsäure in eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, so fällt sogleich schwefelsaurer Baryt nieder, und in der Lösung wird Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Wenn die Basis des Salzes mit der neuen Säure ein auflösliches Salz bildet und genug Wasser vorhanden ist, das eine oder das andere Salz in Lösung zu erhalten, so läßt sich meistens nicht entscheiden, ob sich ein neues Salz gebildet hat, oder ob sich das ursprüngliche Salz unverändert in der Flüssigkeit erhalten hat. Sobald aber das neu gebildete Salz schwerer löslich ist, als das ursprüngliche, so kann man es durch hinlängliches Abdampfen der Lösung erhalten; es scheidet sich dasselbe dann theilweise aus, indem nur noch weniger Wasser zurückgeblieben ist, als zur Lösung alles Salzes erfordert wird.

Gießt man Schwefelsäure in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kali, so bemerkt man kein Zeichen von Zersetzung;

dampft man nun aber die Flüssigkeit zweckmäßig ab, so scheidet sich schwefelsaures Kali aus, weil dieses schwerer löslich ist, als salpetersaures Kali, vorzüglich in höheren Temperaturen. Die Salpetersäure kann dagegen, bei sehr niedriger Temperatur das schwefelsaure Kali zersetzen; denn bei 0° ist das salpetersaure Kali schwerer löslich als das schwefelsaure.

Aehnliche Zersetzungen finden statt zwischen den Sauerstoffsäuren und Salzen, so wie zwischen den Sauerstoffsäuren und den Haloiden; sie werden auch durch die größere oder die geringere Unlöslichkeit der Verbindungen bestimmt. Gießt man Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so wird Chlorsilber gefällt und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure:

$$(AgO + SO^3) + HCl + nHO = AgCl + SO^3 + (n+1)HO.$$

Eben so wird Chlorblei in kleinen Krystallflittern abgeschieden, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyde hinzufügt. War aber die letztere Lösung sehr verdünnt, so war genug Wasser anwesend, um das gebildete Chlorblei gelöst zu erhalten und nichts läßt dann eine stattgefundene Zersetzung erkennen; erst nach hinlänglichem Abdampfen der Lösung scheidet sich Chlorblei aus.

§ 377. „Bisweilen wird die Zersetzung durch die Unlöslichkeit der im Salze enthaltenen, und durch Zusatz einer anderen Säure abgeschiedenen Säure veranlaßt." Wenn man einer gesättigten Lösung von borsaurem Natron Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzt, so bildet sich schwefelsaures oder salpetersaures Natron und die Borsäure wird in kleinen krystallinischen Blättchen gefällt. Wenn aber die Lösung mit so viel Wasser verdünnt ist, daß sich in diesem die abgeschiedene freie Borsäure gelöst halten kann, so giebt sich die statt findende Zersetzung nicht unmittelbar zu erkennen durch auffallende Merkmale; in diesem Falle läßt sich indessen auch in einer verdünnten Lösung die erfolgte Zersetzung leicht nachweisen. Die Borsäure färbt, wie früher angegeben ist, Lakmustinktur nach der Art schwacher Säuren nur weinroth, während Schwefelsäure oder Salpetersäure, als

starke Säuren, jene Tinktur hellroth, wie Zwiebelhaut, färben. Wenn also die ersten Tropfen von Schwefelsäure oder Salpetersäure das in der Lösung enthaltene borsaure Natron nicht zersetzen, sondern frei in derselben bleiben, so müssen sie die Lakmustinktur sogleich hell zwiebelroth färben. Wird dagegen von diesen Säuren eine entsprechende Menge von borsaurem Natron zersetzt, so kann die Tinktur durch die abgeschiedene Borsäure nur weinroth gefärbt werden. Man bemerkt nun deutlich, daß beim anfänglichen Zusatze von Schwefelsäure die weinrothe Farbe der Lakmustinktur sich erhält, bis alles Natron in schwefelsaures Natron verwandelt ist; setzt man dann aber nur noch einen Tropfen Schwefelsäure mehr hinzu, so tritt augenblicklich, statt der weinrothen, die zwiebelrothe Farbe hervor. Hier ist also nicht die Unlöslichkeit der abgeschiedenen Säure der Grund der Zersetzung, sondern der Umstand, daß Schwefel- oder Salpetersäure kräftigere Säuren sind, als die Borsäure.

§ 370. „Stets läßt sich ein Salz durch eine Säure zersetzen, „die minder flüchtig ist, als die Säure des Salzes."

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und in Wasser wenig löslich; die wasserhaltige Salpetersäure siedet dagegen erst bei einer Temperatur über 100°. Deshalb treibt die Salpetersäure, selbst in der Kälte mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus allen ihren Salzen aus. Eine ganz ähnliche Zersetzung der kohlensauren Salze wird von den Wasserstoffsäuren bewirkt, z. B. durch die Chlorwasserstoffsäure; diese ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur auch gasförmig, aber sehr leicht löslich in Wasser und ihre Lösung in Wasser siedet erst über 100°, weshalb sie auch die Kohlensäure austreiben muß.

Die wäßrige Salpetersäure siedet schon bei wenigen Graden über 100°, während die concentrirte Schwefelsäure erst bei 325° siedet. Mit Hülfe der Wärme wird also durch Schwefelsäure die Salpetersäure leicht aus allen ihren Verbindungen ausgetrieben werden.

Schwefelsäure und Phosphorsäure sind beide kräftige Säuren. Da aber die Phosphorsäure noch weniger flüchtig ist, als die concentrirte Schwefelsäure, so wird diese letztere mit Hülfe

der Wärme leicht durch Phosphorsäure aus ihren Salzen ausgetrieben.

Wir sahen vorher, daß Schwefelsäure in der Kälte die borsauren Salze zersetzt. Da nun aber Borsäure viel feuerbeständiger ist, als Schwefelsäure, so zersetzt sie bei hoher Temperatur alle schwefelsauren Salze.

Die Kieselsäure verhält sich in Lösungen ebenfalls wie eine sehr schwache Säure, denn die auflöslichen kieselsauren Salze der Alkalien werden schon von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure, zersetzt. Auf trockenem Wege bei hoher Temperatur treibt dagegen die Kieselsäure alle anderen Säuren aus.

Die Zersetzungen, welche die verschiedenen Säuren auf ein Salz ausüben, hängen von der Beschaffenheit des Lösungsmittels ab, in dem das Salz aufgelöst ist; denn die Löslichkeitsverhältnisse können ganz umgekehrt werden, wenn man statt des einen Lösungsmittels ein anderes wählt. Schüttet man Essigsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Kali, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen. Diese Zersetzung kann zwei Gründen zugeschrieben werden: die Essigsäure ist eine stärkere Säure als die Kohlensäure, und die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und nur wenig in Wasser löslich. Löst man nun aber essigsaures Kali in Alkohol, so wird es durch Kohlensäure zersetzt, weil das kohlensaure Kali in starkem Alkohol unauflöslich ist und also abgeschieden wird. Hier ist also die Unlöslichkeit des entstehenden Salzes der Grund der Zersetzung.

Die Concentration der Säure und die Temperatur üben auf den Gang der Zersetzungen einen großen Einfluß. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Antimonchlorür mit einer Auflösung von Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff), so entsteht ein Niederschlag von Schwefelantimon. Erhitzt man dagegen Schwefelantimon mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Antimonchlorür und es entwickelt sich Wasserstoffsulfid.

§ 379. „Wenn die Säure des Salzes, wie die zugesetzte „freie Säure, beide gasförmig und in Wasser nur wenig löslich „sind, und fast gleich starke Verwandtschaften zu den Basen haben, so treibt diejenige Säure, die in überwiegender Menge

„zugegen ist, die andere aus." So lassen sich die alkalischen Schwefelmetalle, wenn man durch ihre Lösungen längere Zeit einen Gasstrom von Kohlensäure hindurchleitet unter Entwickelung von Wasserstoffsulfid vollständig in kohlensaure Alkalien verwandeln. Umgekehrt werden die Lösungen dieser letzteren durch einen hinlänglich dauernden Strom von Wasserstoffsulfid vollständig in alkalische Schwefelmetalle verwandelt.

Wasserdampf treibt bei höherer Temperatur die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, wenn man diese in einem Platinrohr in einem Strome von Wasserdampf erhitzt und es bilden sich die Hydrate der Alkalien. Erhitzt man dann unter denselben Verhältnissen diese Hydrate in einem Strome von Kohlensäuregas, so entweicht das Hydratwasser wieder und es entstehen kohlensaure Alkalien.

Hier zeigt sich also ein Einfluß der Masse, analog dem bereits oben (§ 322) hervorgehobenen.

Wirkung der Basen auf die Salze und die Haloide.

§ 380. Bringt man ein Salz mit einer neuen Menge derjenigen Basis in Berührung, die es schon enthält, so tritt dann oftmals keine weitere Wirkung ein; dies findet stets dann statt, wenn die Säure des Salzes mit der Basis kein basischeres Salz bilden kann, als das anfängliche. Setzt man einer Auflösung von schwefelsaurem Kali freies Kali hinzu und dampft darauf die Flüssigkeit ab, so krystallisirt wiederum schwefelsaures Kali aus. Versetzt man dagegen eine Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali mit Kali, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von einfach schwefelsaurem Kali. In einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyde löst sich eine neue Quantität von Bleioxyd und es bildet sich basisch essigsaures Bleioxyd.

Wenn die Basis, die man zusetzt, von der des Salzes verschieden ist, so erfolgt in vielen Fällen eine Zersetzung des ursprünglichen Salzes und Bildung eines neuen Salzes. Die Zersetzung hängt hier von ähnlichen Umständen ab, wie die der Salze durch Säuren.

§ 381. „Meistens werden auflösliche Salze zersetzt, wenn „die einwirkende Basis mit der Säure ein unlösliches Salz bil- „den kann.“ Auf Zusatz von Baryt zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und Aetzkali bleibt in der Lösung. Ganz ähnlich wird kohlensaures Kali in einer verdünnten Lösung durch Baryt zersetzt, indem sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt und eine Auflösung von reinem Kali bildet. Der Grad der Concentration der Flüssigkeit übt indessen auf diese Zersetzungen einen großen Einfluß aus. Läßt man nämlich eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit kohlensaurem Baryt sieden, so entzieht das Kali dem kohlensauren Baryt eine beträchtliche Menge von Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali.

§ 382. „Oft wird die Zersetzung eines Salzes durch eine „zugesetzte lösliche Basis durch die Unlöslichkeit der Basis des „Salzes veranlaßt.“ So zersetzt Kali das salpetersaure Bleioxyd und Bleioxydhydrat wird gefällt. Eben so wirkt das Kali auf alle anderen Salze, die unauflösliche Metalloxyde als Basen enthalten. In diesem Falle ist jedoch die Zersetzung großentheils der überwiegenden Verwandtschaft des Kali zur Säure zuzuschreiben; denn das Kali ist eine viel mächtigere Base, als diese Metall-Oxyde.

§ 383. „Bisweilen wird ein Salz, was eine in Wasser „unlösliche Basis enthält, durch eine andere ebenfalls unlösliche „Base zersetzt.“ So zersetzt Silberoxyd das aufgelöste salpetersaure Kupferoxyd unter Fällung von Kupferoxydhydrat. Hier ist es nur die überwiegende Verwandtschaft des Silberoxydes zur Salpetersäure, wodurch die Zersetzung veranlaßt wird.

§ 384. „Wenn die Basis des Salzes flüchtig ist, so wird „sie durch feuerbeständigere Basen gewöhnlich ausgetrieben, vor- „züglich unter Mitwirkung der Wärme.“ So treibt Kalk leicht das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Dieselbe Zersetzung wird mit Hülfe der Wärme durch unlösliche Metalloxyde hervorgebracht, deren Salze dagegen in Auflösungen durch Ammoniak zersetzt werden. So wird beim Erwärmen von Salmiak mit Bleioxyd Ammoniak entwickelt und es bildet sich Chlorblei; ist dies

letztere aber in Wasser gelöst, so wird es von Ammoniak unter Fällung von Bleioxydhydrat zersetzt.

Wechselseitige Zersetzung der Salze und der Haloide.

§ 385. Wenn man zwei Salze zusammen mischt, so können sich mehrere verschiedene Fälle darbieten:

„Bisweilen verbinden sich beide Salze mit einander und bil„den ein Doppelsalz.“ Schwefelsaures Kali verbindet sich mit schwefelsaurer Thonerde und es bildet sich ein Doppelsalz, welches man Alaun nennt. Chlorkalium bildet mit Platinchlorid ein Doppelhaloid des Chlors mit Kalium und Platin.

In vielen Fällen ist aber keine gegenseitige Einwirkung zwischen den beiden gemischten Salzen wahrzunehmen, und man erhält dann beim Abdampfen der Lösung nur ein Gemenge der beiden Salze.

Oftmals findet aber auch eine wechselseitige Zersetzung beider Salze statt, die durch gewisse allgemeine Umstände bedingt wird. Diese Gesetze müssen wir nun näher entwickeln, weil sie uns gestatten zum Voraus die Zersetzungen zu bestimmen, welche zwischen zwei Salzen statt finden werden. Wir werden den Fall unterscheiden, wo man die beiden gemischten Salze bei Abwesenheit von Wasser erhitzt, also den trocknen Weg, und den Fall, wo man beide Salze bei Gegenwart von Wasser, also auf nassem Wege, auf einander wirken läßt.

Gegenseitige Zersetzung der Salze auf trocknem Wege.

§ 386. Erhitzt man zwei Salze von gleicher Säure, aber von verschiedenen Basen, so verbinden sich manchmal beide Salze nach bestimmten Verhältnissen mit einander zu Doppelsalzen, die dann beim Erkalten krystallisiren. Auf solche Art erhält man zahlreiche kieselsaure Doppelsalze, die sich durch ihre schöne Krystallisation als bestimmte feste Verbindungen zu erkennen geben. Auch einige Doppelchlorüre und mehrere andere Doppelsalze können auf jenem Wege erhalten werden; oft zerfällt dann aber das ge-

bildete Doppelsalz, sobald es mit Wasser behandelt wird, in die beiden ursprünglichen Salze, die nun beim Abdampfen der Lösung für sich krystallisiren.

§ 387. „Wenn man zwei Salze aus verschiedenen Säuren „und Basen mit einander erhitzt und wenn durch wechselseitigen „Austausch der Säuren oder der Basen ein neues Salz entstehen „kann, was flüchtiger ist, als die beiden ersten anfänglichen Salze, „so wird hierdurch gewöhnlich die Bildung dieses letzteren ver„anlaßt."

Beim Erhitzen von Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk bildet sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniak, welches letztere viel leichter flüchtig ist, als die beiden anfangs gemischten Salze. Aus demselben Grunde liefert schwefelsaures Ammoniak beim Erhitzen mit Chlorcalcium ein Sublimat von Chlorammonium und einen Rückstand von schwefelsaurem Kalk. Bei solcher Behandlung auf trocknem Wege treten bisweilen gerade die umgekehrten Zersetzungen ein, wie bei der Behandlung auf nassem Wege. Wie wir aber sehen, bildet sich z. B. beim Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium; mischt man nun aber die wäßrigen Lösungen beider Salze zusammen, so wird wieder kohlensaurer Kalk gebildet und gefällt, während das gleichzeitig entstandene Chlorcalcium gelöst bleibt. Jene Umsetzung auf trocknem Wege hat in der Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, diese letztere auf nassem Wege, in der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks ihren Grund.

Gegenseitige Zersetzung der Salze auf nassem Wege.

§ 388. „Mischt man die Lösungen zweier Salze mit einan„der, welche nach wechselseitigem Austausch ihrer Säuren oder „Basen ein unlösliches Salz bilden können, so findet diese Um„setzung immer statt, und das unlösliche Salz wird gefällt."

Gießt man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron in eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so wird schwefelsaurer Baryt gefällt und salpetersaures Natron bleibt in der Lösung:

$$(NaO + SO^3) + (BaO + NO^5) = (BaO + SO^3) + (NaO + NO^5).$$

Ebenso wird beim Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Natron und von Chlorcalcium ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und in der Lösung Chlornatrium gebildet:

$$CaCl + (NaO + CO^2) = (CaO + CO^2) + NaCl.$$

Damit eine Zersetzung zwischen zwei Salzen statt finden könne, ist nicht grade erforderlich, daß sich dabei ein in Wasser unlösliches Salz bildet, sondern sie kann schon erfolgen, wenn sich aus den beiden ursprünglichen Salzen durch wechselseitige Zersetzung ein Salz bilden kann, welches in Wasser schwieriger löslich ist als die beiden anfänglichen Salze, und zwar unter Umständen, deren Wirkung man beliebig regeln kann.

Mischt man z. B. eine Auflösung von Chlorkalium mit einer Lösung von salpetersaurem Natron und verdampft dann die Lösung bei niedriger Temperatur; so scheiden sich die beiden ursprünglichen Salze mit einander gemengt wieder aus. Zuerst krystallisirt Chlorkalium und salpetersaures Natron bleibt in der Lösung. Dampft man aber die Lösung in der Siedhitze ab, so tritt eine doppelte Zersetzung ein; es setzt sich zuerst Chlornatrium ab, weil diese Verbindung bei der Siedhitze die schwerlöslichste ist, die sich aus den anwesenden Säuren und Basen bilden kann, und das salpetersaure Kali bleibt gelöst; erst während des Erkaltens setzt sich dann auch dieses letztere in Krystallen ab.

§ 389. Dadurch daß man Lösungen bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren läßt, kann man oft entgegengesetzte Zersetzungen bewirken. Wenn in einer Lösung Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, Natron und Magnesia zugleich enthalten sind und zwar in solchen Verhältnissen, daß die Säuren genau die Basen sättigen, so kann man dann annehmen, daß die Lösung enthält:

entweder: Chlornatrium
und schwefelsaure Magnesia,
oder Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron,
oder Chlornatrium und Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia.

Es läßt sich nicht entscheiden, auf welche Weise Säuren und Basen in der Lösung mit einander verbunden sind. Verdampft man die Lösung bei einer Temperatur über 15°, so krystallisirt Chlornatrium, welches unter allen hier möglichen Verbindungen bei dieser Temperatnr am schwersten löslich ist. Es läßt sich auf diese Weise die größte Menge des Chlornatriums abscheiden; setzt man dann das Abdampfen noch weiter fort, so erhält man schwefelsaure Magnesia gemengt mit einer kleinen Menge von Chlornatrium.

Verdunstet man aber jene Lösung bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 0°, so ist unter allen Verbindungen, die aus den gegenwärtigen Säuren und Basen entstehen können, bei dieser Temperatur das schwefelsaure Natron das schwerlösliche Salz; folglich krystallisirt dieses aus der Lösung und Chlormagnesium bleibt in derselben zurück.

Es läßt sich also aus der nämlichen Lösung, je nachdem man sie in der Wärme oder in der Kälte verdampfen läßt, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, oder Chlormagnesium und schwefelsaures Natron erhalten, und man kann stets mit Hülfe unserer bei § 367 beigefügten Tabelle über die Löslichkeit der Salze zum voraus bestimmen, welche Salze bei einer gegebenen Temperatur sich bilden und in welcher Reihenfolge sie sich absetzen werden. Hieraus ersieht man leicht, von welcher Wichtigkeit die genaue Kenntniß der Löslichkeits-Curven der verschiedenen Salze sein würde; leider kennen wir dieselben bis jetzt nur für eine kleine Anzahl derselben.

Oft kann man die Abscheidung eines der Salze schon ohne Verdunstung der Flüssigkeit erlangen, indem man die Beschaffenheit des Lösungsmittels ändert. Mischt man z. B. Lösungen von essigsaurem Kali und von Chlorcalcium, so ist keine Zersetzung wahrzunehmen; setzt man nun aber eine hinreichende Menge von Alkohol hinzu, so scheidet sich Chlorkalium ab, und essigsaurer Kalk bleibt in der Lösung.

§ 390. Die Reihenfolge, in der sich die Salze aus einer Lösung abscheiden, welche verschiedene Säuren und Basen enthält, berechtigt uns zu keinem Schlusse über die Art, in der jene Säuren

und Basen, zu Salzen verbunden, in der Lösung enthalten sind. Denn diese Reihenfolge hängt nur von der relativ geringeren Löslichkeit der Salze bei den Temperaturen ab, denen man sie eben aussetzt, und man kann annehmen, daß sich das schwerlösliche Salz erst im Augenblicke der Krystallisation bildet.

Es giebt indessen Fälle, wo man mit genügender Wahrscheinlichkeit über die Natur der Salze in einer Auflösung entscheiden kann; dies tritt ein, wenn z. B. eine Lösung zwei Säuren und zwei Basen enthält, wovon die eine Basis mit beiden Säuren farblose Salze bildet, während die andere Basis mit beiden Säuren gefärbte Salze und zwar von verschiedener Farbe bildet. Mischt man Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von essigsaurem Natron, so giebt die braune Färbung der Flüssigkeit sogleich zu erkennen, daß in letzterer unmittelbar nach der Mischung essigsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron gebildet sein muß. Das schwefelsaure Eisenoxydul färbt nämlich die Lösung hellgrün, essigsaures Eisenoxydul färbt sie aber braun. Ferner ist ein Gasstrom von Wasserstoffsulfid auf eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ohne Wirkung, während hiedurch das essigsaure Eisenoxydul zersetzt wird unter Fällung von schwarzem Schwefeleisen. Nun entsteht derselbe Niederschlag, wenn man durch die gemischten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von essigsaurem Natron einen Strom von Wasserstoffsulfid leitet. Indessen ist dieser letzte Umstand nicht so entscheidend, als das erste Merkmal, was in der Färbung der Lösung gegeben ist; denn man könnte annehmen, daß die wechselseitige Zersetzung der beiden Salze erst unter der Mitwirkung des Wasserstoffsulfides statt findet und durch die Unlöslichkeit des Schwefeleisens herbeigeführt wird, was sich nur bilden kann, wenn eine gegenseitige Zersetzung der beiden ursprünglichen Salze statt findet, ohne diese aber nicht entstehen kann.

§ 391. Bisweilen erfolgt „die Zersetzung eines unlöslichen „Salzes durch langes Kochen desselben mit einem löslichen Salze." Dies findet stets dann statt, wenn die Basis des anfänglichen unlöslichen Salzes mit der Säure des löslichen Salzes ein unlösliches Salz bilden kann So werden die unlöslichen schwefel-

sauren, phosphorsauren, arsenikſauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, u. m. a., durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzt; dabei entsteht kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk als unlöslicher Rückstand und in der Lösung ist, an das Kali oder Natron gebunden, die Säure des anfänglichen unlöslichen Salzes enthalten. Soll diese Zersetzung aber vollständig vor sich gehn, so muß man das kohlensaure Kali oder Natron in großem Ueberschusse anwenden. Auf trocknem Wege läßt sich diese Zersetzung leichter vollständig ausführen, und wir werden dies Verfahren später oft anwenden, um die Natur eines unlöslichen Salzes kennen zu lernen. Indem die Säure jenes Salzes sich mit einem Theile des Alkali verbindet und mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Alkali von Wasser gelöst wird, bleibt die Basis des unlöslichen Salzes als unlösliches kohlensaures Salz zurück; auf Zusatz einer Säure, die mit der Basis ein lösliches Salz bildet, z. B. Salpetersäure, erhält man dieselbe dann gelöst, unter Entweichen der Kohlensäure. Die Untersuchung dieser Lösung führt dann zur Erkenntniß der Basis.

Die unterscheidenden Merkmale, an denen man das elektronegative Element in den binären Metallverbindungen und den elektronegativen Bestandtheil oder die Säure eines Salzes erkennt.

§ 392 Wenn uns eine binäre Verbindung eines Metalls mit einem Metalloide oder ein Salz eines Metalloxydes gegeben ist, wie erkennen wir dann die Natur der binären Verbindung und die des Salzes? Man theilt die Lösung dieser wichtigen Aufgabe gewöhnlich in zwei Theile: 1° die Bestimmung des elektronegativen Bestandtheiles der binären Verbindung, oder die der Säure im Salze; 2° die Bestimmung des elektropositiven Bestandtheiles im Salze, oder der Basis im Salze.

Jetzt werden wir uns hier nur mit dem ersten Theile der Frage beschäftigen, nämlich mit der Bestimmung des elektronegativen Bestandtheiles; der zweite Theil, die Bestimmung des elektropositiven Bestandtheiles, wird mit seinen Einzelnheiten bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle abgehandelt werden.

Bestimmung des elektronegativen Elementes in den binären Verbindungen von Metallen mit Metalloiden.

Oxyde.

§ 393. Die Merkmale, wonach wir entscheiden, ob das mit dem Metalle verbundene Metalloid Sauerstoff und also der binär zusammengesetzte fragliche Körper ein Oxyd ist, beschränken sich oft auf die physikalischen Eigenschaften dieser Oxyde, welche wir bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle betrachten werden; oft erkennt man dieselben daran, daß sie sich in starken Säuren, wie z. B. in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwicklung eines Gases oder saurer Dämpfe auflösen, ohne daß man in der erhaltenen Auflösung eine andere Säure erkennen könnte, als die angewandte.

Die meisten Metalloxyde lassen sich in der Hitze durch Wasserstoffgas reduciren, wobei dann das reine Metall zurückbleibt und nur Wasserdampf entwickelt wird. Hat man das hiezu angewandte Wasserstoffgas vorher getrocknet, so bietet diese Erscheinung von nicht sauren Wassertröpfchen, die sich hinter dem erhitzten Theile des Rohrs an den kälteren Stellen desselben verdichten, ein sicheres Merkmal dar, daß die behandelte Substanz wirklich ein Oxyd ist.

Gewisse Metalloxyde werden indessen nicht durch Wasserstoffgas reducirt; wie die Oxyde von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, welche alle in Wasser mehr oder weniger löslich sind und auf geröthete Lakmustinktur eine kräftige alkalische Reaktion ausüben; sie theilen diese Eigenschaft nur mit den entsprechenden Schwefelmetallen, von

denen sie aber sehr leicht dadurch unterschieden werden können, daß sie nicht, wie diese Schwefelmetalle, beim Uebergießen mit Säuren Wasserstoffsulfid entwickeln, welches an seinem Geruche leicht zu erkennen ist.

Die Oxyde von Aluminium und von den andern Erdmetallen werden durch Wasserstoffgas nicht zersetzt: sie lösen sich in Wasser nicht auf, und üben deshalb auf Lakmustinktur gar keine Reaktion; sie lösen sich in Schwefelsäure ohne Entwickelung eines Gases oder saurer Dämpfe, ohne daß sich in der Auflösung eine andere Säure als Schwefelsäure auffinden ließe.

Schwefelmetalle oder Sulfurete.

§ 394. Der Schwefel bildet oft, wie der Sauerstoff, mit einem und demselben Metalle mehrere Verbindungen, wodurch dann die den Monoxyden, Bioxyden, Trioxyden u. s. w. entsprechenden Mono-, Bi-, Tri-sulfurete u. s. w. oder Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Schwefelmetalle gebildet werden. Die Monosulfurete von Kalium, Natrium und Lithium sind die einzigen in Wasser löslichen, die Monosulfurete der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich oder doch äußerst schwerlöslich. Die Polysulfurete von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium und Calcium sind löslich.

Erhitzt man ein Monosulfuret mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Wasserstoffsulfid, leicht kenntlich an seinem Geruche; dabei wird kein Schwefel abgeschieden:

$$RS + SO^3 + HO = (RO + SO^3) + HS$$
$$\text{oder} \quad RS + HCl = RCl + HS.$$

Polysulfurete entwickeln bei dieser Behandlung ebenfalls Wasserstoffsulfid, aber es scheidet sich dabei gleichzeitig Schwefel ab:

$$RS^2 + SO^3 + HO = (RO + SO^3) + HS + S$$
$$\text{oder} \quad RS^2 + HCl = RCl + HS + S.$$

Mehrere Schwefelmetalle werden von wäßriger Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen, selbst beim Sieden; sie werden

aber leicht von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt; hiebei wird dann der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, deren Anwesenheit leicht erkannt wird durch die charakteristischen Eigenschaften der schwefelsauren Salze, wovon bald die Rede sein wird.

Werden die Schwefelmetalle mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali erhitzt, so erhält man schwefelsaure Alkalien, die sich in Wasser lösen und leicht erkennen lassen.

Die Monosulfurete der Metalle verhalten sich gegen deren Polysulfurete wie Basen und geben Schwefelsalze, mit deren Erkennung wir uns bald beschäftigen werden.

Selenmetalle oder Selenurete.

§ 395. Beim Erhitzen der Selenurete oder der Selenmetalle mit Chlorwasserstoff-Säure entwickelt sich Wasserstoffselenid oder Selenwasserstoffgas. Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser geben sie in der Lösung selenige Säure, deren Anwesenheit leicht mittelst schwefliger Säure nachzuweisen ist, indem durch letztere aus der selenigen Säure das Selen in Form eines rothen Pulvers reducirt wird. Erhitzt man auf trocknem Wege ein Selenmetall mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali, so erhält man selensaures Kali. Läßt man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Salzsäure kochen, so wird dadurch die Selensäure zu seleniger Säure reducirt, woraus dann mittelst schwefliger Säure das Selen abgeschieden werden kann.

Phosphormetalle.

§ 396. Die Phosphormetalle der Alkalien und der Erden entwickeln in Berührung mit Wasser Phosphor-Wasserstoffgas; dies Gas läßt sich sogleich an seinem Geruche erkennen. Die übrigen Phosphormetalle geben beim Erhitzen mit Kalium, Phosphorkalium, worauf dann die Masse beim Befeuchten mit Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Arsenikmetalle.

§ 397. Die Arsenikmetalle besitzen Metallglanz. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser liefern sie arseniksaure Salze, deren Kennzeichen wir weiter unten angeben werden. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Kali geben sie lösliches arseniksaures Kali.

Chlormetalle.

§ 398. Die Chlormetalle sind fast alle in Wasser löslich; Chlorsilber und Quecksilberchlorür sind die einzigen unlöslichen Chlormetalle.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln die Chlormetalle Chlorwasserstoffgas; erwärmt man sie aber mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas, was an seinem Geruche und anderen Eigenschaften leicht zu erkennen ist.

Die Lösungen der Chlormetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, der sich durch Schütteln der Flüssigkeit zu dichten käsigen Flocken vereinigt und sich am Lichte zuerst violett und endlich schwarz färbt. Je intensiver das Licht ist, um so rascher geht diese Farbenveränderung vor sich. Dieser Niederschlag von Chlorsilber, der sich nicht in Säuren auflöst, wird von Ammoniak leicht gelöst.

Brommetalle.

§ 399. Erwärmt man ein Brommetall mit concentrirter Schwefelsäure, so wird gasförmige Bromwasserstoffsäure daraus entwickelt, deren farbloses Gas in diesen Fällen aber stets durch Bromdampf braun gefärbt wird. Behandelt man aber ein Brommetall mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so entwickelt sich nur Brom. Die Auflösungen der Brommetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, schwach hellgelben, Niederschlag von Bromsilber, der sich in einem Ueberschusse von Salpetersäure nicht löst, aber leicht von Ammoniak aufgelöst wird. Am Lichte färbt er sich anfänglich nicht violett, sondern sogleich bräunlich und nachher dunkler.

Die aufgelösten Brommetalle werden durch Chlor zersetzt, das frei gewordene Brom färbt die Lösung dann braunroth.

Jodmetalle.

§ 400. Aus den Jodmetallen scheidet concentrirte Schwefelsäure sogleich einen beträchtlichen Absatz von Jod aus; erhitzt man das Gemenge, so entwickeln sich sehr intensiv violett gefärbte Dämpfe. Diese Zersetzung ist darin begründet, daß sich die Jodwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure sehr leicht zersetzt, wobei Jod, schweflige Säure und Wasser gebildet werden.

$$KI + 2SO^3 + HO = (KO + SO^3) + SO^3 + HI$$
$$= (KO + SO^3) + SO^2 + HO + I.$$

Läßt man auf gelöste Jodmetalle Chlorgas einwirken, so werden jene unter Abscheidung von Jod in Chlormetalle verwandelt. Die geringsten Mengen von einem Jodmetall lassen sich noch erkennen durch die intensiv blaue Färbung, welche selbst durch höchst kleine Mengen von Jod dem Stärkekleister ertheilt wird. Man mischt eine gewisse Menge der zu prüfenden Lösung mit etwas Stärke, die zuvor in siedendem Wasser zu Kleister aufgequollen ist, und fügt dann ein paar Tropfen gutes Chlorwasser hinzu, um aus dem vorhandenen Jodmetalle das Jod abzuscheiden. Die Mischung färbt sich dann, wenn auch nur sehr wenig Jod vorhanden ist, stark blau. Da durch überschüssiges Chlor die Färbung wieder zerstört wird, indem sich unter Zersetzung von Wasser Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure bildet, so hat man sich bei dieser Prüfung vor einem zu großen Zusatze von Chlorwasser wohl zu hüten.

Flourmetalle.

§ 401. Ein Fluormetall entwickelt, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, welche letztere sich sogleich durch ihre Eigenschaft, das Glas anzugreifen, erkennen läßt. Setzt man dem Gemische Kieselsäure oder gepulvertes Glas hinzu und erwärmt hierauf, so entwickelt sich Fluorkieselgas, welches sich in Berührung mit Wasser

unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt. Die Auflösungen der Fluormetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Cyanmetalle.

§ 402. Cyanmetalle entwickeln, wenn sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, Cyanwasserstoffsäure, die an ihrem Geruche leicht zu erkennen ist. Die auflöslichen Cyanmetalle entwickeln diesen Geruch schon, wenn man in ihre Auflösungen Kohlensäure leitet; die alkalischen Cyanmetalle geben denselben schon deutlich zu erkennen, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt werden.

Die Auflösungen der Cyanmetalle geben mit Eisenoxydulsalzen einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch blau wird.

Bestimmung der Säuren in einem Sauerstoffsalze.

Salpetersaure Salze.

(Nitrate.)

§ 403. Fast alle salpetersauren Salze sind in Wasser löslich; nur einige basisch salpetersaure Salze sind unlöslich. Durch Erhitzen werden sie zersetzt unter Entwicklung von sehr sauerstoffreichen Produkten, welche die Verbrennung brennbarer Substanzen sehr befördern. In Folge dieser Eigenschaft verprasseln die salpetersauren Salze, wenn sie auf glühende Kohlen gestreut werden; wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und erhitzt werden, so verpuffen manche von ihnen. Erhitzt man die salpetersauren Alkalien bei allmählig erhöhter Temperatur, so verwandeln sie sich zuerst unter Entwickelung von reinem Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze. Durch stärkere Erhitzung werden sie vollständig zersetzt unter Entwickelung von Stickgas und Sauerstoffgas. Die übrigen salpetersauren Salze entwickeln Sauerstoffgas und Stickoxydgas oder Sauerstoffgas und Untersalpetersäure. Die salpetersauren Salze mit löslicher Basis hinterlassen nach ihrer Zersetzung in der Hitze einen stark alkalischen Rückstand.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln die salpetersauren Salze Dämpfe von Salpetersäure. Bringt man in dies Gemenge etwas blankes metallisches Kupfer, so entwickelt sich Stickoxydgas, was man sogleich an den dunkelrothen Dämpfen erkennen kann, die es an der Luft bildet.

Sehr geringe Mengen von Salpetersäure kann man auf folgende Weise entdecken: man gießt eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, die man mit etwas Schwefelsäure angesäuert hat; in diese steckt man dann ein blankes Eisenstäbchen. Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so färbt sie sich nach einiger Zeit rosenroth oder braunroth. Unter Mitwirkung der Schwefelsäure zersetzt das metallische Eisen die Salpetersäure; es entwickelt sich dann Stickoxydgas, welches sich in der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit rosenrother, braunrother oder schwarzbrauner Farbe, je nach der Menge der anwesenden Salpetersäure, auflöst (§ 114).

Salpetrigsaure Salze.

(Nitrite.)

§ 404. Die salpetrigsauren Salze zersetzen sich in der Hitze wie die salpetersauren Salze; sie schmelzen auf glühenden Kohlen, und verpuffen, wenn sie gemischt mit Kohlenpulver erhitzt werden. Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie unmittelbar dunkelrothe Dämpfe; diese Reaktion genügt, um sie von den salpetersauren Salzen zu unterscheiden.

Chlorsaure Salze.

(Chlorate.)

§ 405. Die chlorsauren Salze werden in der Hitze alle zersetzt. Die chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden entwickeln Sauerstoff unter Rücklassung eines neutralen Chlormetalles; während der Rückstand, welchen die entsprechenden salpetersauren Salze hinterlassen, stark alkalisch ist. Die chlorsauren Salze der andern Metalloxyde entwickeln beim Erhitzen ein Gemenge von Chlorgas

und Sauerstoffgas, und es bleibt ein Oxyd zurück oder ein Oxychlorür.

Die chlorsauren Salze befördern die Verbrennung sehr energisch; auf glühende Kohlen gestreut verprasseln sie sehr lebhaft und verpuffen sehr heftig, wenn sie mit leicht verbrennlichen Substanzen, wie Kohle, Schwefel oder Phosphor erhitzt werden.

Werden sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickeln sie ein gelbes Gas, chlorige Säure, was an seiner Farbe zu erkennen ist, wie auch an seinem eigenthümlichen Geruche und an seiner Eigenschaft schon bei wenig erhöhter Temperatur leicht mit Heftigkeit zu verpuffen.

Die Lösungen der chlorsauren Salze werden durch Silbersalze nicht gefällt, weil das chlorsaure Silberoxyd in Wasser löslich ist; der Rückstand aber, welchen die chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden nach dem Glühen hinterlassen, giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge von Chlorsilber, welches man an seinen charakteristischen Eigenschaften (§ 398) erkennt.

Ueberchlorsaure Salze.

(Hyperchlorate.)

§ 406. Beim Erhitzen für sich oder mit verbrennlichen Substanzen verhalten sich die überchlorsauren Salze wie die chlorsauren Salze; von diesen letzteren unterscheiden sie sich aber leicht dadurch, daß sie in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure keine chlorige Säure entwickeln und sich also jene gelbe Färbung auch nicht zeigt, weil die Ueberchlorsäure nur einfach isolirt wird.

Das überchlorsaure Kali ist in Wasser sehr schwer löslich, weshalb bei nicht verdünnten Lösungen die überchlorsauren Salze in Kalisalzen einen körnig krystallinischen Niederschlag geben.

Unterchlorigsaure Salze.

(Hypochlorite.)

§ 407. Die unterchlorigsauren Salze besitzen den ganz eigenthümlichen und charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure.

Ihre Lösungen entfärben die Pflanzenfarben. Mit einer Säure behandelt entwickeln sie reichlich gasförmige unterchlorige Säure. Man hat bisher nur die Salze von Kali, Natron und Kalk untersucht. Diese Körper verhalten sich, wie kräftige Orydationsmittel; sie verwandeln schweflige Säure unmittelbar in Schwefelsäure und die niedrigeren Metalloryde in höhere Grade.

Bromsaure Salze.

(Bromate.)

§ 408. Durch Erhitzen werden die bromsauren Salze wie die chlorsauren Salze zersetzt. Die bromsauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden hinterlassen dabei als Rückstand ein neutrales Brommetall, welches sich durch die oben (§ 399) angegebenen Charaktere erkennen läßt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird zuerst Bromsäure abgeschieden, die dann aber durch Einwirkung von Schwefelsäure in Sauerstoff und Brom zerfällt, wodurch das entwickelte Gas rothbraun gefärbt wird.

Jodsaure Salze.

(Jodate.)

§ 409. Die jodsauren Salze werden in der Hitze zerlegt; nur die jodsauren Alkalien hinterlassen dabei ein Jodmetall. Die jodsauren Salze der alkalischen Erden, wie die der übrigen Metalloryde geben als Rückstand entweder Oryjodüre oder Oryde, unter Entwicklung reichlicher violetter Joddämpfe, gemengt mit Sauerstoffgas. Aus den concentrirten Lösungen der jodsauren Salze fällt Schwefelsäure die Jodsäure; bringt man zu einem solchen Gemische einen reducirenden Körper, wie z. B. schweflige Säure, so wird die Jodsäure zersetzt und Jod wird niedergeschlagen.

Ueberjodsaure Salze.

(Hyperjodate.)

§ 410. Die überjodsauren Salze verhalten sich beim Erhitzen ähnlich wie die jodsauren Salze. Sie unterscheiden sich von diesen letzteren durch die Schwerlöslichkeit des überjodsauren Natron,

selbst bei Ueberschuß an Alkali, und durch die Schwerlöslichkeit des überjodsauren Silberoxydes.

Schwefelsaure Salze.

(Sulfate.)

§ 411. Fast alle neutralen schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich; nur die schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd sind fast unlöslich, und das Kochsalz schwerlöslich. Die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden, sowie das schwefelsaure Bleioxyd lassen sich durch die Wärme allein nicht zersetzen; die übrigen schwefelsauren Salze werden aber durch sie zersetzt und entwickeln meistens ein Gasgemisch von schwefliger Säure und von Sauerstoffgas. Einige schwefelsaure Salze zersetzen sich aber schon bei hinlänglich niedriger Temperatur, so daß die schweflige Säure mit dem Sauerstoff verbunden bleiben kann und also Schwefelsäure entwickelt wird (§ 138).

Alle schwefelsauren Salze werden, wenn sie zuvor mit Kohle gemengt sind, durch die Hitze zersetzt; die Zersetzungsprodukte sind indessen je nach der Natur der Basis und nach der Temperatur verschieden. Erhitzt man die schwefelsauren Alkalien mit Kohle gemengt bei rasch gesteigerter Temperatur, so geben sie ein Monosulfuret als Rückstand. Bei niedrigerer Temperatur geben sie ein Gemenge von Polysulfuret mit kohlensaurem Alkali. Die schwefelsauren alkalischen Erden verhalten sich mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia ganz ähnlich. Die schwefelsauren Salze der übrigen Metalloxyde geben nach dem Erhitzen mit Kohle als Rückstand entweder Schwefelmetalle, oder Oxyde, oder selbst Metall, wenn die Temperatur hoch genug war. Jedes schwefelsaure Salz giebt indessen, wenn es mit kohlensaurem Kali und Kohle gehörig geglüht wird, ein alkalisches Schwefelmetall, welches man dann leicht daran erkennen kann, daß es mit Säuren Wasserstoffsulfid entwickelt. Ganz ebenso müssen sich natürlich auch die Salze der anderen Sauerstoffsäuren des Schwefels verhalten, die wir demnächst von einander unterscheiden lernen werden.

Da die Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze keine zer=

setzende Wirkung ausübt, so sind dieselben hiedurch leicht von allen Salzen zu unterscheiden, welche bei solcher Behandlung saure Dämpfe entwickeln.

Die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze geben mit den löslichen Barytsalzen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der sich in überschüssig zugesetzten Säuren nicht auflöst. Diese Reaktion ist höchst charakteristisch für die schwefelsauren Salze.

Schwefligsaure Salze.

(Sulfite.)

§ 412. Die schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden verwandeln sich, bei Abschluß der Luft erhitzt, in ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und von Schwefelmetall:

$$4(KO+SO^2)=3(KO+SO^3)+KS.$$

Die übrigen schwefligsauren Metallsalze entwickeln schweflige Säure und es bleibt nur ein Oxyd zurück. Mit Kohle erhitzt liefern die schwefligsauren Salze die nämlichen Produkte wie die entsprechenden schwefelsauren Salze.

Schwefelsäure entwickelt aus den schwefligsauren Salzen gasförmige schweflige Säure, die an ihrem charakteristischen Geruche leicht zu erkennen ist; dabei wird kein Schwefel abgeschieden.

Siedende concentrirte Salpetersäure verwandelt die schwefligsauren Salze leicht in schwefelsaure; dieselbe Wirkung äußert Chlor auf dieselben, wenn es in ihre wäßrige Lösung geleitet wird. Auch durch Absorption des Sauerstoffs der Luft wird diese Umwandlung hervorgebracht.

Dithionsaure Salze.

(Hyposulfate oder Dithionate.)

§ 413. Die dithionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Die Salze der Dithionsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden und mit Bleioxyd werden beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Rücklassung von schwefelsauren

Salzen zersetzt. Die übrigen dithionsauren Metalloxyde zerlegen sich noch weiter und es bleibt gewöhnlich nur Oxyd zurück.

Die dithionsauren Salze lassen bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Kälte keine sichtbare Zersetzung erkennen; erst beim Erhitzen entwickelt sich dabei schweflige Säure.

Barytsalze fällen die Lösungen der dithionsauren Salze nicht, weil der dithionsaure Baryt in Wasser löslich ist. Durch Salpetersäure oder durch Chlorwasser werden die dithionsauren Salze leicht in schwefelsaure verwandelt, deren Lösungen dann von Barytsalzen gefällt werden.

Dithionigsaure Salze.

(Hyposulfite oder Dithionite.)

§ 414. Fast alle dithionigsauren Salze sind auflöslich; nur die Salze von Silber und Blei sind fast unlöslich. Beim Erhitzen zerfallen die dithionigsauren Alkalien in schwefelsaure Salze und in Schwefelmetalle. Versetzt man die Lösung der dithionigsauren Salze mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird gasförmige schweflige Säure entwickelt, wobei sich aber Schwefel absetzt; diese Zersetzung erfolgt manchmal nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, zumal wenn man die Flüssigkeit recht mäßig erwärmt.

Sehr concentrirte Salpetersäure, Chlorgas, sowie auch die Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen führen allen Schwefel der dithionigen Säure in Schwefelsäure über.

Silbersalze geben in den Auflösungen der unterschwefligsauren Salze einen weißen Niederschlag, der sich rasch schwärzt, indem sich Schwefelsilber bildet.

$$(KO + S^2O^2) + (AgO + NO^5) = (KO + SO^3) + AgS + NO^5.$$

Die unterschwefligsauren Alkalien lösen Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht in großer Menge auf.

Die meisten der eben für die dithionigsauren Salze angeführten Charaktere kommen ebensowohl den Salzen der Trithionsäure $(KO + S^3O^4)$, der Tetrathionsäure $(KO + S^4O^3)$ und der Pentathionsäure $(KO + S^5O^5)$ zu. Aber die Salze dieser drei Säu-

ren sind bisher zu wenig studirt, als daß man zu ihrer Unterscheidung besondere Charaktere angeben könnte, so daß zur Entscheidung nur die Analyse übrig bleibt.

§ 416. Demnach geben alle von Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildeten Salze, wenn sie mit kohlensaurem Alkali und Kohle gehörig erhitzt werden, Schwefelmetalle; die erhitzte Masse wird also beim Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffsulfid entwickeln. Dies Verhalten unterscheidet die von Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildeten Salze von allen anderen. Nur mit den Schwefelmetallen und mit den Schwefelsalzen könnte man sie hienach verwechseln, wenn nicht diese letzteren Verbindungen bei der Behandlung mit Säuren sogleich Wasserstoffsulfid entwickelten.

Die Salze der Sauerstoffsäuren des Schwefels unterscheiden sich von einander durch folgende Charaktere: bei der Behandlung mit Schwefelsäure zeigen

die schwefelsauren Salze keine Zersetzung;

die dithionsauren Salze in der Kälte anscheinend keine Zersetzung, aber in der Wärme Entwicklung von schwefliger Säure;

die schwefligsauren Salze schon in der Kälte direkt Entwickelung von schwefliger Säure, ohne Abscheidung von Schwefel;

die dithionigsauren, trithionsauren, tetrathionsauren und pentathionsauren Salze Entwickelung von schwefliger Säure und zugleich Abscheidung von Schwefel; letzte tritt oft erst nach dem Erwärmen ein.

Phosphorsaure Salze.

(Phosphate.)

§ 415. Nur die phosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich; alle anderen phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich; sie werden aber in sauren Flüssigkeiten aufgelöst. Die in Wasser auflöslichen phosphorsauren Salze geben mit Barytsalzen einen weißen Niederschlag; jedoch löst sich dieser Niederschlag wieder auf, sobald man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure ansäuert.

Bei der Behandlung der phosphorsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich anscheinend keine Zersetzung; hiedurch unterscheiden sie sich von allen Salzen, aus welchen concentrirte Schwefelsäure saure Dämpfe entwickelt.

Alle phosphorsauren Salze geben, wenn sie bei hinlänglich hoher Temperatur mit Kohle und Borsäure oder Kieselsäure gemengt erhitzt werden, freien Phosphor.

Ein trocknes phosphorsaures Salz giebt mit Kalium erhitzt Phosphorkalium, welches in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Die beiden Reaktionen zeigen sich auch bei den Salzen der anderen Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Aus den unlöslichen phosphorsauren Salzen läßt sich leicht ein lösliches phosphorsaures Alkali erhalten, indem man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht. In der Auflösung läßt sich hernach die Anwesenheit der Phosphorsäure leicht nachweisen: zu diesem Zwecke übersättigt man das überschüssige Alkali mit Chlorwasserstoffsäure; man überzeugt sich dann zuerst, daß die Lösung jetzt durch Barytsalze nicht gefällt wird; setzt man dann, nach Zusatz des Barytsalzes, Ammoniak bis zur Neutralisation der Säure hinzu, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt; in der übrigen mit Salpetersäure neutralisirten alkalischen Flüssigkeit geben Bleisalze einen weißen Niederschlag; dieses phosphorsaure Bleioxyd erkennt man leicht vor dem Löthrohr, wo es zu einer Perle schmilzt, die sich beim Erstarren an ihrer Oberfläche ganz mit Krystallen bedeckt.

Phosphorigsaure Salze.

(Phosphite.)

§ 417. Nur die phosphorigsauren Alkalien sind in Wasser löslich. In der Hitze zersetzen sich alle phosphorigsauren Salze; sie hinterlassen phosphorsaures Salz als Rückstand, während sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und von Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Durch Salpetersäure, sowie durch Chlor werden die phosphorigsauren Salze in phosphorsaure Salze verwandelt.

Die phosphorigsauren Salze reduciren eine gewisse Anzahl von Metalloxyden, z. B. die Oxyde von Silber und von Quecksilber; durch Ansäuern der Flüssigkeit wird das Eintreten dieser Reaktion befördert. Rothes Quecksilberoxyd wird durch Erwärmen mit der Auflösung eines phosphorigsauren Salzes, der man etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat, in ein schwarzes Pulver von metallischem Quecksilber verwandelt.

Unterphosphorigsaure Salze.

(Hypophosphite.)

§ 418. Die unterphosphorigsauren Salze geben in vielen Fällen ähnliche Reaktionen, wie die phosphorigsauren Salze. Sie zersetzen sich beim Erhitzen in zurückbleibendes phosphorsaures Salz und in Phosphorwasserstoffgas, was sich entwickelt.

Die unterphosphorigsauren Salze unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen dadurch, daß sie die Barytsalze in keinem Falle niederschlagen, während neutrale phosphorigsaure Salze dieselben fällen.

Arseniksaure Salze.

(Arseniate.)

§ 419. Von den arseniksauren Salzen lösen sich nur die der Alkalien in Wasser. Die übrigen arseniksauren Metalloxyde lösen sich nicht in Wasser, aber wohl in überschüssiger Säure.

Jedes arseniksaure Salz giebt, wenn es mit Kohle und Borsäure gemengt in einem am einen Ende geschlossenen Glasrohr erhitzt wird, ein Sublimat von Arsenik, welches sich als ein spiegelnder Ring im Vordertheil des Rohrs absetzt.

Bringt man die Auflösungen arseniksaurer Salze in den Marsh'schen Apparat, so erhält man reichliche Flecken von Arsenik (§ 236). Neutrale Lösungen der arseniksauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in freien Säuren sehr leicht auflöst.

Die Lösungen arseniksaurer Salze geben mit Wasserstoffsulfid

einen gelben Niederschlag, der oft erst nach langer Zeit erscheint, in Säuren unlöslich, aber in Alkalien leicht löslich ist.

Arsenigsaure Salze.

(Arsenite.)

§ 420. Die arsenigsauren Salze geben mit Kohle und Borsäure erhitzt ein Sublimat von Arsenik. In dem Marsh'schen Apparate behandelt geben sie Arsenikflecken.

Schüttet man in die concentrirte Auflösung eines arseniksauren Alkali eine Säure, so setzt sich krystallinische arsenige Säure ab. Nur in neutralen Lösungen geben die arsenigsauren Salze mit Silbersalzen einen gelben und mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag, die sich beide in freien Säuren leicht auflösen.

In den Auflösungen der arsenigsauren Salze bewirkt Wasserstoffsulfid einen starken gelben Niederschlag, der sich in überschüssig zugesetzten Säuren nicht auflöst, aber leicht in Ammoniak und anderen Alkalien; dieser Niederschlag, welcher bei den arseniksauren Salzen erst nach einiger Zeit entsteht, zeigt sich hier unmittelbar.

Die arsenigsauren Salze werden durch Erhitzen mit Salpetersäure in arsenigsaure Salze verwandelt unter Entwickelung braunrother Dämpfe. Die arseniksauren Salze zeigen nichts ähnliches, weil sie durch oxydirende Körper nicht verändert werden.

Kohlensaure Salze.

(Carbonate.)

§ 421. Nur die kohlensauren Alkalien sind in Wasser löslich und nicht zu zersetzen durch Erhitzen für sich. Alle anderen kohlensauren Salze verlieren bei hinlänglich hoher Temperatur ihre Kohlensäure vollständig. Durch Erhitzen mit Kohle bei sehr hoher Temperatur werden alle kohlensauren Salze ohne Ausnahme unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt.

Läßt man Phosphordampf über ein rothglühendes kohlensaures Alkali streichen, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, und es scheidet sich jetzt Kohle ab, welche die Masse schwarz färbt.

Die kohlensauren Salze brausen, wenn sie mit Säuren übergossen werden, stark auf in Folge des Entweichens der gasförmigen Kohlensäure. Diese Zersetzung ist für diese Klasse von Salzen charakteristisch; denn die entweichende Kohlensäure ist leicht daran zu erkennen, daß sie weder Geruch noch Geschmack besitzt, und in Kalkwasser geleitet einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Kalk giebt. Hierdurch lassen sich die kohlensauren Salze leicht von allen anderen unterscheiden.

Borsaure Salze.

(Borate.)

§ 422. Die borsauren Alkalien sind die einzigen löslichen Salze dieser Säure; alle übrigen sind unlöslich. Sie schmelzen bei starker Hitze und geben farblose Gläser, wenn die Basis des Salzes ein farbloses Metalloxyd ist; ist das basische Metalloxyd aber ein gefärbtes, so ist dann auch das erhaltene Glas gefärbt.

Kohle wirkt nur schwierig auf die borsauren Salze; einige derselben werden dadurch bei sehr hohen Hitzgraden zersetzt und geben dann Bormetalle.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen die borsauren Salze auf nassem Wege und scheiden daraus die Borsäure ab. Aus concentrirten Lösungen von borsauren Salzen wird durch jene Säuren die Borsäure in feinen Krystallschuppen abgeschieden, an denen sich dann leicht die charakteristischen Eigenschaften der Borsäure darthun lassen. Auf trocknem Wege treibt aber die Borsäure jene Säuren aus deren entsprechenden Salzen aus.

Erhitzt man ein Gemenge von irgend einem borsauren Salze und von Flußspath mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Fluorborgas, welches man an den dicken weißen Dämpfen erkennt, die es an der Luft verbreitet, sowie auch an seiner Zersetzung, sobald es mit Wasser in Berührung kommt (§ 241).

Kieselsaure Salze.

(Silicate.)

§ 423. Die meisten kieselsauren Salze sind in Wasser unlöslich. Nur die kieselsauren Alkalien lösen sich in Wasser, wenn

ein großer Ueberschuß der Basis zugegen ist. Die kieselsauren Salze, welche von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, lassen sich leicht erkennen, indem sich aus ihnen beim Erwärmen mit diesen Säuren die Kieselsäure als eine durchsichtige und farblose Gallerte ausscheidet, die zu einem weißen unlöslichen Pulver eintrocknet, welches man dann abfiltriren kann, um daran die charakteristischen Eigenschaften der Kieselsäure nachzuweisen. Diejenigen kieselsauren Salze, welche von jenen Säuren nicht angegriffen werden, lassen sich leicht in solche verwandeln, die davon zersetzt werden; zu diesem Zwecke braucht man sie nur mit ihrem 3 bis 4fachen Gewichte von kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zu schmelzen. Man erhält so ein sehr basisches kieselsaures Salz mit einem großen Ueberschusse von Alkali gemengt, welches von jenen Säuren leicht angegriffen und unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure vollständig zersetzt wird.

Die meisten kieselsauren Salze schmelzen in der Hitze; einige, wie z. B. die kieselsaure Thonerde und der kieselsaure Kalk, erfordern hiezu indessen die höchsten Hitzgrade. Einige kieselsaure Salze werden bei hoher Temperatur durch Kohle reducirt, indem sich nur ein Theil des Metalles abscheidet, während ein saures kieselsaures Salz gebildet und dann nicht weiter verändert wird. Die kieselsauren Salze, welche auf diese Weise zersetzt werden, enthalten stets ein leicht reducirbares Metalloxyd als Basis.

Erhitzt man die kieselsauren Salze in einem Gefäße von Blei oder Platin mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure, so entwickeln sie Fluorkieselgas, welches an der Luft raucht, und sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure zersetzt.

Schwefelsalze.

§ 424. Behandelt man die Schwefelsalze mit kräftigen, nicht oxydirenden Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickeln sie Wasserstoffsulfid und die Sulfosäure oder das Sulfid des Salzes wird abgeschieden. Die meisten Sulfide sind in Wasser unlöslich und fallen deshalb in jenem

Falle gewöhnlich als Niederschläge, an denen man dann die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Sulfide darthun kann.

So entwickelt das, dem kohlensauren Kali ($KO + CO^2$) als Schwefelsalz entsprechende, Kaliumkohlensulfid ($KS + CS^2$) beim Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoffsulfid und es wird flüssiges Kohlensulfid abgeschieden:

$$(KS + CS^2) + HCl = KCl + HS + CS^2.$$

Das dem arseniksauren Kali ($KO + AsO^5$) entsprechende Schwefelsalz, das Kaliumarseniksulfid ($KS + AsS^5$) giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Arseniksulfid, wobei Wasserstoffsulfid entweicht:

$$(KS + AsS^5) + HCl = KCl + HS + AsS^5.$$

Das dem Kalihydrat ($KO + HO$) entsprechende Kaliumwasserstoffsulfid ($KS + HS$) giebt der Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure nur gasförmig entweichendes Wasserstoffsulfid, dessen eine Hälfte durch Zersetzung des Schwefelkalium gebildet wird, während die andere Hälfte das von der Schwefelbasis geschiedene Sulfid oder die Sulfosäure ist. Nach dieser Reaktion ist dies Schwefelsalz also nicht vom Schwefelkalium zu unterscheiden, was aber auf folgende Weise leicht geschehen kann: Nur die Monosulfurete der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden können als Basen mit Wasserstoffsulfid verbunden werden. Gießt man also in eine Auflösung des Kaliumwasserstoffsulfides eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so findet eine doppelte Zersetzung statt, es bildet sich schwefelsaures Kali und Kupfermonosulfuret (Einfach-Schwefelkupfer). Da dies letztere nun nicht als Schwefelbasis mit dem abgeschiedenen Wasserstoffsulfide zu einem Schwefelsalze zusammentreten kann, so wird das Kupfersulfuret gefällt und das Wasserstoffsulfid gasförmig entwickelt:

$$(KS + HS) + (CuO + SO^3) = (KO + SO^3) + CuS + HS.$$

Setzt man aber die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes der Lösung eines Monosulfurets zu, so wird auch Kupfersulfuret gefällt, aber kein Wasserstoffsulfid entwickelt:

$$KS+(CuO+SO^3)=(KO+SO^3+CuS.$$

Es ist klar, daß die Auflösung des zugesetzten Metallsalzes keine überschüssige Säure enthalten darf, weil diese einen Theil des Monosulfurets zersetzen und so eine Entwickelung von Wasserstoffsulfid veranlassen würde.

Die Monosulfurete und die Wasserstoffsulfidsalze unterscheiden sich übrigens auch dadurch von den Polysulfureten, daß diese bei ihrer Zersetzung mit Säuren Schwefel ausscheiden.

Specielle Betrachtung der Metalle.

§ 425. Bei der jetzt folgenden Betrachtung der wichtigsten Metalle im Einzelnen, werden wir die frühere Eintheilung derselben in zwei Klassen (§ 276) beibehalten, nämlich in solche, die zu leicht oxydirbar sind, als daß sie im metallischen Zustande angewandt werden könnten und in solche, die sich an der Luft lange genug unverändert halten, um sie im metallischen Zustande benutzen zu können. Wir haben bereits oben (§ 276) die Namen der Metalle angegeben, welche den beiden Klassen angehören.

Wir wollen nun aus der ersten Klasse drei Unterabtheilungen bilden:

1° Die Metalle der Alkalien:

Kalium, Natrium, Lithium.

Die Oxyde dieser Metalle nennt man seit langer Zeit: Alkalien.

2° Die Metalle der alkalischen Erden; ihre Oxyde besitzen theils die Eigenschaften der Alkalien, theils die der Erden:

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Glycium.

3° Die Metalle der Erden; ihre Oxyde führen seit langer Zeit vorzugsweise den Namen Erden:

Aluminium, Zirkonium, Thorium, Norium, Yttrium, Terbium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium

I. Metalle der Alkalien.

Kalium.

Aequivalent: K=490,0.

§ 426. Das Kalium ist ein auf der Erdoberfläche sehr verbreitetes Metall; es kommt aber nur in Verbindung mit anderen Körpern vor. Sehr viele Mineralien, welche die krystallinischen Gesteine bilden, wie z. B. die verschiedenen Feldspath- und Glimmerarten, enthalten kieselsaures Kali. Aus den durch Einwirkung des Wassers veränderten Reibungsprodukten dieser Gesteine bestehen unsere sedimentären Gesteine. Sie haben ihr Kali größtentheils verloren und enthalten nur noch wenig davon. Die Kalisalze sind ein nothwendiges Element für die Entwickelung der Pflanzen, von denen sie aus dem Boden und dem Dünger allmählig aufgenommen werden. Die beim Verbrennen von Gewächsen zurückbleibende Asche liefert den größten Theil der technisch verbrauchten Kalisalze.

Das Kalium ändert seine Consistenz mit der Temperatur sehr rasch. Unter 0° ist es etwas spröde, auf dem Bruche mit Spuren von Krystallisation. Bei 15° ist es weich und läßt sich mit dem Messer leicht kneten und schneiden; auf dem frischen Schnitte gleicht es im Glanze und in der Farbe ganz dem Silber; dieser Glanz erhält sich aber nur einige Augenblicke, indem sich das Kalium unmittelbar mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, wodurch seine Oberfläche gleich matt wird. Bei 55° wird das Kalium völlig flüssig, es gleicht dann dem Quecksilber. Bei Rothglühhitze siedet es und verflüchtigt sich als ein schön grünes Gas.

Die Dichtigkeit des Kaliums ist bei 15° 0,865, also geringer als die des Wassers.

An der Luft wird das Kalium sehr rasch oxydirt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; dabei bedeckt sich seine Oberfläche mit Kaliumoxydhydrat oder Kali. Bei etwas großen Stücken dauert es aber lange, bis diese Veränderung bis zum Mittelpunkte der Kugel dringt. Erhitzt man das Kalium an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme.

Das Kalium zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser, so sieht man es auf der Oberfläche des Wassers in Gestalt einer glänzenden Kugel umherfahren, die sich rasch verkleinert und eine kleine violette Flamme von sich giebt. Im Augenblicke, wo die Verbrennung aufhört, zerplatzt die übriggebliebene Kugel, wobei ihre Bruchstücke nach allen Seiten auseinander geschleudert werden. Man muß deshalb das Wasser in eine große und ziemlich tiefe Glocke (Fig. 301) bringen, damit nicht die fortgeschleuderten Kalistückchen das Gesicht treffen können, wodurch sehr bedeutende Verletzungen entstehen könnten. Nach dem Versuche sieht man, daß das Wasser in der Glocke alkalisch geworden ist, indem es die durch Säure geröthete Lakmustinktur kräftig bläut.

Fig. 301.



Die verschiedenen Umstände bei dieser Erscheinung sind leicht zu erklären.

Das Kaliumstückchen strebt auf der Oberfläche des Wassers zu schwimmen, weil es minder dicht ist als das Wasser. Letzteres wird zersetzt, die dabei entwickelte Hitze schmilzt das Metall zu einer spiegelblanken Kugel; das dabei entwickelte Wasserstoffgas hebt das Metall noch mehr empor, so daß es nicht in beständiger Berührung mit dem Wasser bleibt und auf der Oberfläche des Wassers umhergetrieben wird. Die Kaliumkugel erhitzt sich hinlänglich, um das Wasserstoffgas zu entzünden, welches dann vorkommt, so wie es entwickelt wird; und zwar färbt sich seine Flamme durch etwas verflüchtigtes Kalium violett. Jedesmal, wenn die Kaliumkugel auf die Oberfläche des Wassers niederfällt, löst sich der größte Theil des während der Verbrennung gebildeten Kaliumoxydes im Wasser auf. Wenn dann endlich die Verbrennung aufhört, so bleibt nur eine kleine sehr heiße Kalikugel übrig, die auf das Wasser zurückfällt und, in Folge des plötzlichen Erkaltens zerspringt; indem sich an dieser Stelle dann eine große Menge von Wasserdampf entwickelt, werden durch diesen vermöge seiner Expansivkraft die kleinen Bruchstücke weit fortgeschleudert.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Kaliums muß man auf seine Aufbewahrung besondere Vorsicht verwenden. Gewöhnlich

bringt man es in Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln, die mit Steinöl fast ganz angefüllt sind. Dies Oel ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, die vom Kalium nicht verändert wird.

Das Kalium ist eine von den Substanzen, welche die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, weshalb man sich desselben vielfach bedient, um oxydirten Körpern ihren Sauerstoff zu entziehen. Wir sahen schon oben (§ 238), daß man das Bor durch Zersetzung der Borsäure mittelst Kalium darstellt. Auch zur Analyse des Stickoxydul- und des Stickoxyd-Gases wird das Kalium (§ 11. und 115) angewandt. In einer hohen Temperatur können indessen einige Körper dem Kaliumoxyde Sauerstoff entziehen und das Kalium frei machen; z. B. weißglühendes Eisen. Bei Dunkelrothglühhitze zersetzt Kalium das Kohlenoxydgas; dagegen entzieht Kohle bei Weißglühhitze dem Kali Sauerstoff und scheidet so das Kalium ab; auf diese Zersetzung gründet sich die Darstellung des Kalium.

§ 427. Zuerst wurde das Kalium durch Zersetzung seines Oxydhydrates, des Kalis, mittelst eines starken galvanischen Stromes abgeschieden. Man brachte zu diesem Zwecke etwas Quecksilber in einen Platintiegel, goß auf dieses eine sehr concentrirte Lösung von Kali, in der sich noch Stückchen von festem Kalihydrat befanden. Es wurde dann der negative Pol der Säure mit dem Platintiegel verbunden, der positive Pol endigte in einen dicken Platindrath, der in die Kalilösung tauchte. Die Zersetzung des Kalis oder des Kaliumoxydhydrates begann sogleich. Das Wasser und das Oxyd zersetzten sich gleichzeitig, Wasserstoff und Kalium begaben sich an den negativen Pol, der Sauerstoff an den positiven Pol. Während sich nun Sauerstoff und Wasserstoff gasförmig entwickelten, löste sich das Kalium im Quecksilber auf, so daß dieses nach einiger Zeit eine teigartige Consistenz annahm. Dieses letztere wurde dann rasch in eine Glasretorte gebracht und sogleich über der Lampe erhitzt. Das Quecksilber verflüchtigte sich und es blieb endlich eine Kugel von Kalium zurück. Man konnte so zwar nur kleine Quantitäten von Kalium darstellen, doch genügten sie um die hauptsächlichen Eigenschaften desselben darzuthun*).

*) Auf diese Weise wurde das Kalium zuerst von Davy dargestellt.

§ 428. Bald darauf gelang es beträchtlichere Mengen von Kalium dadurch darzustellen; daß man Kali durch metallisches Eisen bei starker Weißglühhitze zersetzt. Fig. 302 zeigt den hiezu angewandten Apparat*).



Fig. 302.

Ein Flintenlauf a b c wird in b und i so gebogen, daß er die Form der Fig. 302 erhält. Da dieser Flintenlauf in der Länge von b i in dem stark ziehenden Ofen einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden muß, so würde es sich an seiner Oberfläche rasch oxydiren und bald der ganze Flintenlauf unbrauchbar werden, wenn man seine Oberfläche nicht durch einen vollständig deckenden Beschlag schützte. Diesen Beschlag macht man aus 4—5 Theilen Sand und 1 Th. Töpferthon und trägt ihn dann 1—2 Centimeter dick auf; man läßt ihn langsam trocknen, zuerst an der Luft, später am Feuer. Die während des Trocknens entstandenen Sprünge werden dann wieder mit etwas Thon ausgebessert. Der Flintenlauf wird nun in seiner ganzen Länge b i mit blanker Eisenfeile oder mit kleinen Bündeln von rostfreiem Eisendrath und in a b mit Stückchen von Kali gefüllt und so in den Reverberirofen (Fig. 303) gelegt. In der oberen Mündung a des Laufes wird mittelst eines Korkes ein gebogenes Glasrohr befestigt, welches in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder E taucht. Unter dem Rohr a b hängt man ein passend geformtes Kohlenbecken GG′ aus Eisendrath oder aus Blech auf.

Das untere Ende c des Laufes, welches etwas aus dem Ofen hervorragt, muß in die kupferne Vorlage d e f g eingeschliffen sein; letztere besteht aus den beiden Stücken d e und f g (Fig. 302 und 303), die auch in einander eingeschliffen sein müssen. In das

*) Dies Verfahren wurde von Gay-Lussac und Thenard entdeckt.

unterste Stück g e thut man Steinöl, um darin das Kalium aufzufangen; die entwickelten Gase können durch das Rohr t entweichen.

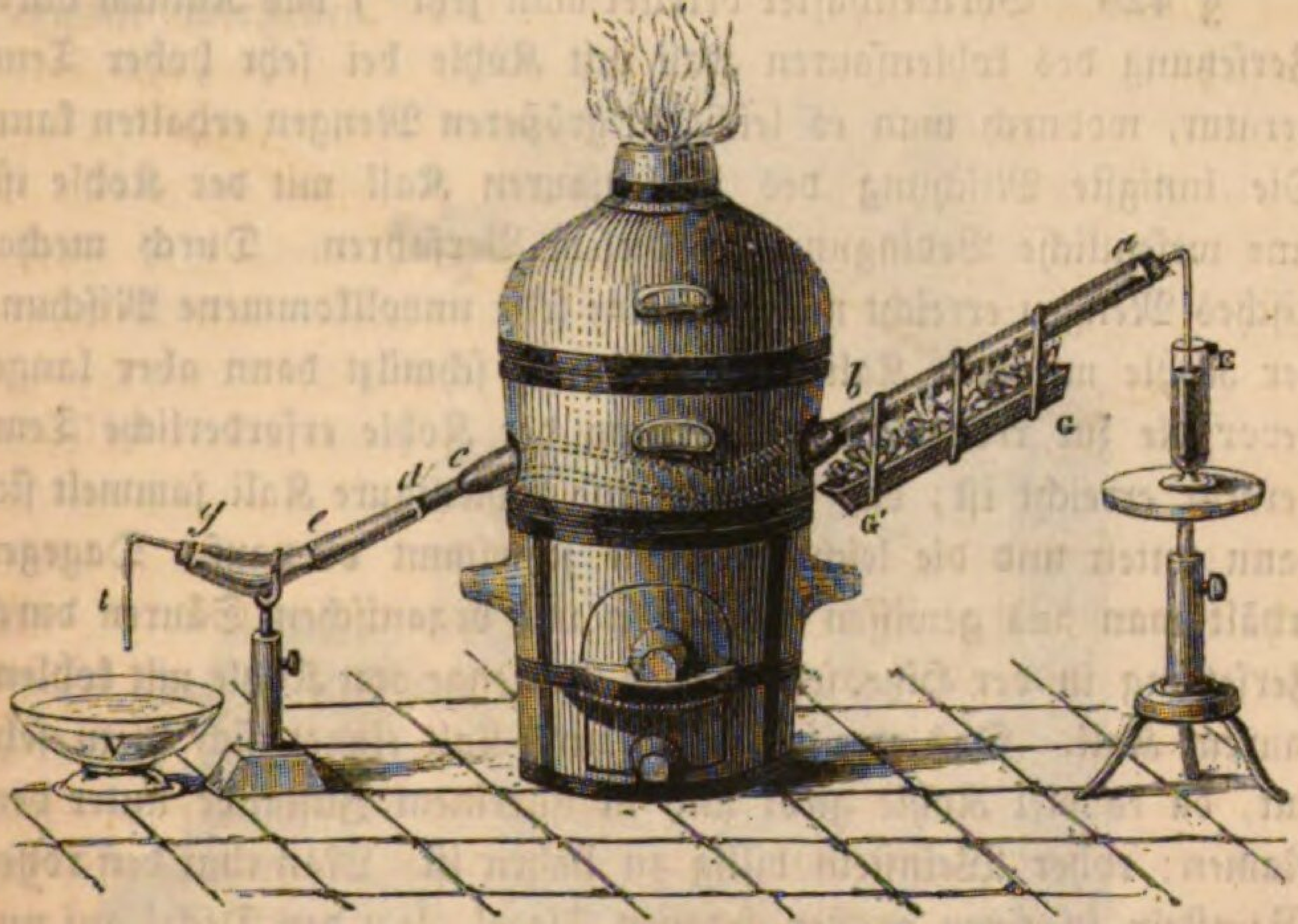


Fig. 303.

Wenn der Apparat so vorgerichtet ist, füllt man den Ofen mit Kohlen, steckt die Düse eines kräftigen Blasebalges in die Ofenthüre und verschließt die offenen Lücken daneben mit Mauersteinen und Lehm.

Wenn dann das Rohr b c stark weißglüht, so legt man nach und nach glühende Kohlen in das Kohlenbecken G G', um das Kali im Rohr a b langsam zum Schmelzen zu bringen. Das geschmolzene Kali fließt dann in das weißglühende Rohr b c. Sobald es bei der hohen Temperatur mit dem Eisen in Berührung kommt, wird das Oxyd gleichzeitig mit dem Hydratwasser zersetzt, das dampfförmige Kalium wird mit dem Strome von Wasserstoffgas fortgeführt und in der Vorlage g e verdichtet.

Da sich bisweilen während der Arbeit das Ende c des Laufes verstopft, und die entwickelten Gase dann genöthigt wären, sich durch die Fugen des Apparates einen Ausweg zu bahnen, wodurch der Apparat unbrauchbar würde, so bringt man deshalb das Rohr

a E an. Sobald die Mündung c verstopft ist, so giebt sich dies sogleich durch eine Gasentwicklung im Quecksilber-Cylinder E zu erkennen.

§ 429. Vortheilhafter bereitet man jetzt*) das Kalium durch Zersetzung des kohlensauren Kali mit Kohle bei sehr hoher Temperatur, wodurch man es leicht in größeren Mengen erhalten kann Die innigste Mischung des kohlensauren Kali mit der Kohle ist. eine wesentliche Bedingung bei diesem Verfahren. Durch mechanisches Mengen erreicht man nur eine sehr unvollkommene Mischung der Kohle mit dem Kali; dieses letztere schmilzt dann aber lange, bevor die zur reducirenden Wirkung der Kohle erforderliche Temperatur erreicht ist; das geschmolzene kohlensaure Kali sammelt sich dann unten und die leichtere Kohle schwimmt obenauf. Dagegen erhält man aus gewissen Kalisalzen mit organischen Säuren durch Zersetzung in der Hitze sehr innige Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali. Das zweifach weinsaure Kali eignet sich hiezu sehr gut, da es viel Kohle giebt und in unreinem Zustande unter dem Namen: roher Weinstein billig zu haben ist. Man thut den rohen Weinstein in einen großen irdenen Tiegel, legt den Deckel auf und verstreicht die Fugen mit Lehm, um den Luftzutritt zu vermeiden. Man läßt dann den Tiegel so lange rothglühen, bis sich aus ihm kein Gas mehr entwickelt. Sobald der Tiegel ziemlich abgekühlt ist, wird sein Inhalt rasch fein gepulvert und mit gröblich gepulverter Kohle gemengt; dies Gemisch füllt man dann in eine Flasche aus Schmiedeeisen. Die eisernen Flaschen, in denen das Quecksilber gewöhnlich versandt wird, eignen sich für diesen Zweck sehr gut. Die einzige Oeffnung o solcher Flaschen wird beim Transporte des Quecksilbers mit einer eisernen Schraube verschlossen. Um diese Flaschen hier zu benutzen, braucht man nur am Ende eines eisernen Rohres einen Schraubengang eindrehen zu lassen, der genau zu der in der Oeffnung o befindlichen Schraubenmutter paßt. Durch Zwischenlegen von etwas Lehm kann man den Schluß dann fast luftdicht machen. Die zu ¾ mit der Mischung angefüllte Flasche wird nun, wie dies Figur 304 zeigt, in einen

*) Dies Verfahren wurde von Brunner erfunden.

Ofen gelegt, mit dem man eine sehr starke Hitze hervorbringen kann. Um jedoch zu verhüten, daß die Flasche während der Arbeit verdirbt, muß man sie sehr sorgfältig ganz und gar mit einem Lehmkitt überziehen.

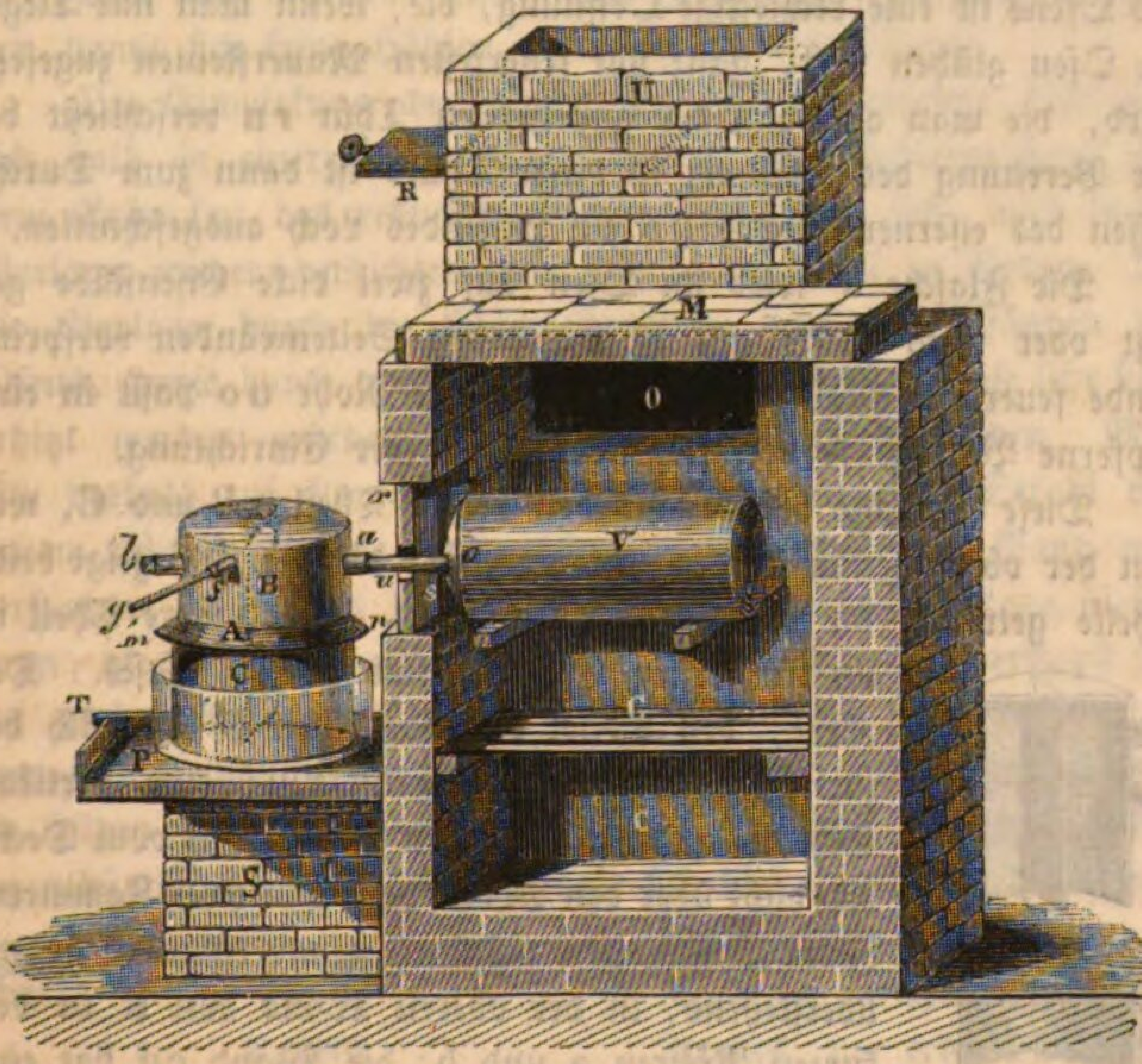


Fig. 304.

Der Ofen besteht aus einem rechteckigen Schachte, dessen Wände aus feuerfesten Mauersteinen gebaut sind, weil die gewöhnlichen bei der erforderten hohen Temperatur schmelzen würden. Dieser Schacht pflegt oben offen zu sein, wodurch das Zurechtlegen der eisernen Flasche, oder das Zurechtstellen der Tiegel, wenn man den Ofen auch zu anderen Arbeiten gebraucht, sehr erleichtert wird; außerdem dient diese Oeffnung um das Brennmaterial einzuführen. Sie wird verschlossen mittelst eines Deckels M aus Mauersteinen, die in einem eisernen Rahmen zusammengehalten werden. Der Schacht steht durch den Canal oder den Fuchs O mit einem hohen Schornsteine U in Verbindung. Ein

Schieber R im Schornsteine gestattet den Zug, also auch die Verbrennung, zu regeln. Der Aschenfall C ist mit einer Oeffnung versehen, wodurch die äußere Luft in den Ofen eindringt; sie ist auf der vorderen Seite des Ofens. Auf der einen Seitenwand des Ofens ist eine rechteckige Oeffnung, die, wenn man nur Tiegel im Ofen glühen will, ganz mit feuerfesten Mauersteinen zugesetzt wird, die man aber mit der gußeisernen Thür rn verschließt bei der Bereitung des Kalium; in dieser Thüre ist dann zum Durchlassen des eisernen Rohrs uo ein passendes Loch ausgeschnitten.

Die Flasche V wird im Ofen auf zwei dicke Eisenstäbe gelegt oder noch besser auf zwei aus den Seitenwänden vorspringende feuerfeste Mauersteine. Das eiserne Rohr uo paßt in eine kupferne Vorlage A von folgender besonderer Einrichtung.

Diese Vorlage besteht aus den beiden Theilen B und C, wovon der obere genau in den unteren paßt; die Fig. 305 zeigt beide Theile getrennt im vertikalen Durchschnitt. Der untere Theil ist ein kupferner Cylinder mit ovaler Basis. Der obere, den Deckel bildende Theil B läßt sich bis zur Höhe mn in A hineinstecken; eine vertikale Scheidewand cd theilt den Raum in B vom Deckel bis dicht über den Boden von C in zwei Kammern. Zwei Oeffnungen münden, genau einander gegenüberstehend, in der oberen Wand von B in den kurzen Röhren a und b; die Wand cd hat eine in der Richtung ab liegende Oeffnung; eine dritte Oeffnung f (Fig. 304) befindet sich noch in der vorderen oberen Wand des Cylinders.

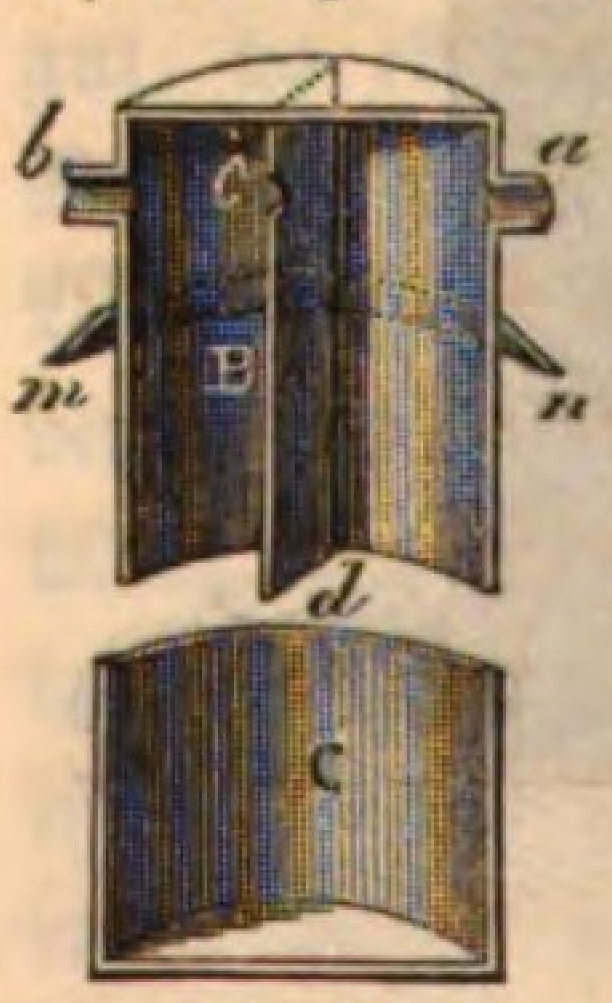


Fig. 305.

Man gießt dann in C eine 5—6 Centimeter hohe Schicht von Steinöl, steckt die beiden Theile in einander, befestigt das eiserne Rohr uo in die Oeffnung a und verkittet alle Fugen sehr sorgfältig mit Thonkitt. In f befestigt man ein Glasrohr, um die Gase abzuleiten. Die Oeffnung b wird mit einem Kork verschlossen.

Die Vorlage steht auf dem Träger S (Fig. 304), der mit einer Blechplatte bedeckt ist; letztere ist bei T mit einer Abflußrinne versehen.

Ist nun der Apparat vorgerichtet, so bringt man erst glühende und dann schwarze Kohlen in den Ofen; sobald diese lebhaft brennen, füllt man ferner stets ein Gemenge aus gleichen Theilen Holzkohle und Cokes nach. Vor dem jedesmaligen Nachschüren durchstößt man mit einer Eisenstange die unteren Theile des Schachtes, damit sich keine Höhlen unter der Retorte bilden.

Die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Kali zeigt sich bald in einer starken Entwickelung von Kohlenoxydgas aus dem Rohr fg; das reducirte Kalium verflüchtigt sich, wird in der Vorlage wieder verdichtet und sinkt im Steinöl zu Boden. Da die Vorlage durch die Wärmestrahlung von den Wänden des Ofens, sowie durch durch die durchgehenden heißen Gase sehr bald erhitzt werden würde, so muß sie gut abgekühlt werden. Man läßt deshalb auf ihren Deckel einen ununterbrochenen Strahl von kaltem Wasser fließen; der vorspringende dachförmige Rand mn verhindert, daß das Wasser in das Innere der Vorlage fließen kann; die Abflußrinne T leitet das Wasser ab. Oft verstopft sich bei dieser Arbeit das eiserne Rohr uo durch Substanzen, die entweder mechanisch dorthin geführt oder auch dort abgesetzt sind; sie bilden sich hauptsächlich bei einer demnächst zu besprechenden eigenthümlichen Zersetzung. Sobald sich dieser Umstand durch eine Unterbrechung des bei dem Rohr fg entweichenden Gasstromes zu erkennen giebt,



Fig. 306.

führt man einen Eisenstab (Fig. 306), der am Ende mit einem Griffe versehen ist, in die Oeffnung b und bohrt mit ihm den Absatz im eisernen Rohr uo auf, bis das Rohr wieder völlig frei ist.

Das Ende der Arbeit giebt sich durch das Aufhören der Gasentwicklung zu erkennen, wenn auch gleichzeitig das Rohr fg innen völlig frei ist. Man nimmt dann die Vorlage ab.

Das Kalium findet sich in ihr in unregelmäßigen Kugeln, gemengt mit verschiedenen zufälligen Beimengungen. Von diesen trennt man es mittelst Filtration durch Leinen auf folgende Art: Man bringt das Kalium in ein kleines sackförmig zusammengebundenes Leinen und senkt es in ein Schälchen mit Steinöl, was

auf 50—60° erwärmt ist. Mit einer eisernen Zange drückt man dann unter dem Steinöl das geschmolzene Kalium durch das Leinen, wo es dann in metallischen Kügelchen gurchgeht und sich auf dem Grunde der Schale zu größeren Kugeln vereinigt. Die Unreinlichkeiten bleiben im Säckchen zurück.

Wir haben gesehen, daß bei Dunkelrothglühhitze das Kohlenoxyd durch Kalium zersetzt wird; es ist nun schwierig zu vermeiden, daß diese umgekehrte Zersetzung nicht im Apparate statt findet und so ein Theil des Kalium verloren geht, der durch die erste Zersetzung schon reducirt war. Kohlenoxydgas und Kaliumdampf gelangen gemengt mit einander aus der Retorte in das eiserne Rohr u o, wo sie bedeutend abgekühlt werden. Hier tritt nun eine Umkehrung der Zersetzung ein, ein Theil des Kalium zersetzt das Kohlenoxyd, wobei eigenthümliche Produkte, krokonsaures und rhodizonsaures Kali, gebildet und im Rohr u o mit gleichzeitig abgeschiedener Kohle abgesetzt werden, wodurch leicht eine Verstopfung veranlaßt wird. Ein Theil dieser Substanzen wird in schwarzen Flocken bis in die Vorlage mit fortgerissen und kann zur Gewinnung jener beiden Salze benutzt werden. Um einem Verluste an Kalium in Folge dieser umgekehrten Zersetzung möglichst vorzubeugen, macht man das Rohr u o möglichst kurz.

§ 430. Will man das Kalium völlig rein erhalten, so muß man es einer neuen Destillation unterwerfen; hiezu bedient man sich eines Gefäßes A aus Schmiedeeisen (Fig. 307), worauf das gebogene eiserne Rohr a b c festgeschroben wird. Man bringt in A das Kalium mit etwas Steinöl, erhitzt es dann in einem guten Ofen und läßt dabei die Mündung des eisernen Rohrs a b c in eine Flasche mit Steinöl tauchen. Um das geschmolzene Kalium aus dem Rohr a b c in die Vorlage fallen zu lassen, klopft man bisweilen an das Rohr a b c.



Fig. 307.

Verbindungen des Kalium mit Sauerstoff.

§ 431. Kalium und Sauerstoff verbinden sich miteinander in zwei verschiedenen Verhältnissen und bilden so ein Monoxyd (auch Protoxyd genannt), KO, Kaliumoxyd oder Kali und ein Superoxyd, welches 3mal soviel Sauerstoff enthält, also die Formel KO^3 erhält.

Bringt man eine Kugel von Kalium in einem silbernen Schiffchen in ein Glasrohr und leitet man durch das erhitzte Rohr dann einen Strom von trocknem Sauerstoffgas, so entzündet sich das Metall und verwandelt sich in eine gelbe, schmelzbare Masse von Kaliumsuperoxyd. Dies löst sich unter Zersetzung leicht in Wasser auf, wobei ⅔ des Sauerstoffs frei werden, während sich das Monoxyd, Kali, im Wasser auflöst. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so bleibt das Hydrat des Kaliumoxydes, Kalihydrat, zurück, welches bei Rothglühhitze schmilzt, ohne indessen sein Hydratwasser zu verlieren.

Die Darstellung des wasserfreien Kaliumoxydes, KO, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Um dasselbe zu erhalten, verwandelt man eine gewogene Menge von Kalium durch Erhitzen desselben in einem silbernen Schiffchen in einem Strome von Sauerstoffgas in Kaliumsuperoxyd; zu diesem bringt man dann doppelt soviel Kalium, als man in Superoxyd verwandelt hat, erhitzt das Ganze dann wieder im Glasrohr, durch welches man jetzt einen Strom von Stickgas leitet:

$$KO^3 + 2K = 3KO.$$

Man kann es auch erhalten, indem man eine gewogene Menge geschmolzenes Kalihydrat, $KO + HO$ mit ebensoviel Kalium zusammen schmilzt als im angewandten Kalihydrat enthalten ist: unter Entwickelung des Wasserstoffs im Hydratwasser verbindet sich dessen Sauerstoff mit dem Kalium zu Kaliumoxyd:

$$(KO + HO) + K = 2KO + H.$$

Durch Zersetzung des salpetersauren Kali in der Wärme gelingt es nicht reines Kaliumoxyd zu erhalten; während man doch auf diesem Wege leicht sehr viele andere wasserfreie Oxyde erhält, wie z. B. die Oxyde von Baryum, Strontium, Calcium u. v. a. Salpetersaures Kali wird durch Erhitzen in einer Retorte von Glas oder Porcellan beim Dunkelrothglühen in freies Sauerstoffgas und in zurückbleibendes salpetrigsaures Kali zersetzt:

$$(KO + NO^5) = (KO + NO^3) + 2O.$$

Steigert man die Temperatur noch höher, so wird auch das salpetrigsaure Salz zersetzt, es entwickelt sich Sauerstoffgas und Stickgas, aber gleichzeitig nimmt auch das Kaliumoxyd einen Theil des Sauerstoffs auf und verwandelt sich theilweise in Kaliumsuperoxyd. Die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kali läßt sich in Gefäßen von Glas oder Porcellan nicht erreichen, denn die kieselsauren Salze, welche die Masse jener Gefäße bilden, werden von den Oxyden des Kalium so heftig angegriffen, daß die Retorten bald durchlöchert sind; selbst Platingefäße werden von den Oxyden des Kalium rasch durchfressen, vorzüglich bei Gegenwart von Sauerstoff. Silber widersteht jener Zerstörung zwar viel besser, es ist aber zu leicht schmelzbar, um zu Gefäßen dienen zu können, in denen die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kali vorgenommen werden könnte.

Wir werden aber bald sehen, daß das Hydrat des Kaliumoxydes sehr leicht in Menge erhalten werden kann, und daß dieses eine der nützlichsten Substanzen unserer Laboratorien ist.

Von den beiden Sauerstoffverbindungen des Kalium besitzt nur die eine, das Monoxyd, basische Eigenschaften, und zwar ist das Kaliumoxyd oder das Kali die kräftigste aller bekannten Basen. Das Superoxyd hat dagegen geringes Interesse, da bis jetzt keine Verbindung desselben bekannt ist. Sobald es mit Wasser oder mit Säuren in Berührung kommt, zersetzt es sich sogleich, Sauerstoff entweicht und ein Salz der angewandten Säuren mit Kali wird gebildet.

Salze des Kaliummonoxydes oder Kalisalze.

(Kalihydrate.)

§ 432. Wasser und Kali verbinden sich mit einander in zwei bestimmten Verhältnissen, woraus ein Kalimonohydrat (KO+HO) und ein Kalipentahydrat HO+5HO, entsteht.

Wenn man das Wasser durch Kalium zersetzt, so bildet sich Kalimonohydrat, welches im Wasser gelöst bleibt. Dasselbe Hydrat entsteht, wenn man einem Kalisalze seine Säure durch eine Basis entzieht, die mit der Säure ein unauflösliches Salz bildet. Auf diese letztere Entstehungsweise des Kalihydrates gründet man gewöhnlich die Darstellung dieser für den Chemiker so höchst wichtigen Substanz. Man zersetzt zu diesem Zwecke das kohlensaure Kali durch Kalk, es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und das Kali bleibt als Hydrat in der Flüssigkeit.

Man löst einen Theil kohlensaures Kali in 10 Theilen Wasser auf. Wenn dabei etwas ungelöst bleibt, so läßt man die Lösung klar absetzen, die klar abgelassene Flüssigkeit wird in einem recht blanken gußeisernen Kessel zum Sieden gebracht, in die siedende Flüssigkeit trägt man in kleinen Portionen gelöschten und in Wasser vertheilten Kalk unter fortwährendem Umrühren so lange ein, bis eine völlig klare Probe der Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure gegossen keine Entwickelung von Kohlensäure mehr wahrnehmen läßt. Zeigt sich noch ein Aufbrausen, so setzt man der siedenden Flüssigkeit aufs neue kleine Portionen Kalk hinzu, bis eine klare Probe in überschüssige Salzsäure gegossen kein Entweichen von Kohlensäure mehr wahrnehmen läßt. Sobald sich die Lösung frei von Kohlensäure zeigt, entfernt man den Kessel vom Feuer und läßt ihn gut bedeckt stehen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat; man zieht sie dann mit einem Heber ab. Will man die Lösung aufbewahren, so füllt man sie am besten in Flaschen von grünem Glase, weil das Krystallglas oder das weiche Glas stets mehr oder weniger Bleioxyd enthält, und von der Kalilösung mit der Zeit viel leichter angegriffen wird, als das grüne Glas, wodurch dann eine nicht ganz unbedeutende und beim Gebrauch leicht störende Verunreinigung des Kali durch Bleioxyd veranlaßt werden könnte.

Will man aber festes Kalihydrat haben, so verdunstet man die Lösung rasch in einem kupfernen oder am besten in einem silbernen Kessel; um möglichst zu vermeiden, daß das Kali aus der Luft Kohlensäure anzieht, hält man hiebei die Lösung beständig in lebhaftem Sieden, damit die stets erneuerte Schicht von Wasserdampf über der Flüssigkeit den Luftzutritt möglichst abhält. Endlich steigert man die Hitze bis zum Dunkelrothglühen, wo dann nur das Kalihydrat, KO+HO, zurückbleibt, wie eine ölig geflossene Masse. Hat sich beim Eindampfen etwas kohlensaures Kali gebildet, so schwimmt dieses, weil es erst bei höheren Temperaturen schmilzt, wie ein fester Schaum auf dem Hydrate, von dem man es mit einer Schaumkelle abheben kann. Man gießt dann das geschmolzene Hydrat auf eine Kupferplatte aus, auf der es sogleich erstarrt. Man zerschlägt es in Stücke und bewahrt es in wohl verschlossenen Flaschen auf.

Wurde zu dieser Darstellung gereinigtes kohlensaures Kali angewandt, und auf die Arbeit selbst die gehörige Sorgfalt verwandt, so ist das erhaltene Kalihydrat fast rein. Das nach dieser Methode bereitete käufliche Kalihydrat ist jedoch meistens sehr unrein, weil man gewöhnlich zur Darstellung ein unreines kohlensaures Kali anwendet, welches kieselsaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält; auch wird die Kohlensäure meistens nicht vollständig vom Kali abgeschieden.

§ 433. Man reinigt jenes unreine Kalihydrat folgendermaßen: Man bringt das Kali in kleinen Stücken in eine gut verschließbare Flasche, füllt dieselbe mit sehr concentrirtem Weingeist; um die Lösung zu beschleunigen, erwärmt man gelinde und schüttelt fleißig um, worauf man die Flüssigkeit sich klären läßt. Schwefelsaures Kali und Chlorkalium scheiden sich als ein krystallinischer Absatz am Boden der Flasche ab; darüber steht eine syrupdicke Flüssigkeit, die meistens aus kohlensaurem Kali und Wasser besteht, was dem Weingeist entzogen ist. Die obenauf stehende übrige Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalihydrat (KO+HO) in fast wasserfreiem Weingeist. Die obere Flüssigkeit wird mit einem Heber abgenommen, ⅔ des Weingeistes davon abdestillirt, und der Rückstand in einer silbernen Schale rasch zur Trockne

verdampft. Zuletzt erhitzt man zum Dunkelrothglühen und gießt das so geschmolzene Kalihydrat auf eine Silberplatte aus. Die weingeistige Lösung färbt sich gewöhnlich während des Verdampfens braun, durch eine organische braun gefärbte Säure, die aus dem Weingeist unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und des Kali gebildet wird und mit dem Kali in Verbindung bleibt Sobald aber das Kali schmilzt, wird es völlig farblos; die organische Säure wird zerstört; die aus ihr gebildete Kohlensäure bleibt bei dem Kali zurück.

Das so gereinigte Kalihydrat enthält demzufolge stets etwas kohlensaures Kali, es ist aber frei von schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium. Wollte man auch diese Kohlensäure vollständig entfernen, so müßte man das Kali noch einmal in Wasser lösen und wieder mit etwas Kalkmilch sieden lassen. Man bewahrt dann die erkaltete Flüssigkeit mit dem Kalk in wohl verstopften Flaschen auf. Die Spuren von Kalk, welche in solch einer Lösung zurückbleiben, lassen sich durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali leicht niederschlagen.

§ 434. Der Kalk entzieht nur dann dem kohlensauren Kali leicht die Kohlensäure, wenn die Lösung verdünnt ist, wodurch man freilich nur eine verdünnte Auflösung von Kalihydrat erhält, die stark abgedampft werden muß, um das letztere in fester Form zu erhalten. Löst man das kohlensaure Kali nur in wenig Wasser auf, so läßt sich demselben selbst durch sehr langes Kochen mit überschüssigem Aetzkalk die Kohlensäure nicht entziehen. Man kann sogar dem kohlensauren Kalk durch Kochen mit einer sehr concentrirten Kalilösung die Kohlensäure fast vollständig entziehen.

Nach den Aequivalentgewichten sollte 1 Aequivalent Kalk $CaO = 356$ genügen zur Zersetzung von 1 Aeq. kohlensaurem Kali, $KO + Co^2 = 865$; die Erfahrung ergiebt indessen, daß man, um die vollständige Zersetzung rasch auszuführen, mindestens doppelt soviel Kalk bedarf, als die Theorie erfordert.

Man gebraucht um so mehr Kalk, je concentrirter die Auflösung des kohlensauren Kali ist.

Das Kalihydrat, kaustisches Kali oder Aetzkali genannt, bildet weiße undurchsichtige Massen von krystallinischem Bruch. Seine

Dichte beträgt ungefähr 2, 1. Es schmilzt beim Dunkelrothglühen und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze unzersetzt. Das Hydratwasser läßt sich vom Kali nur dadurch trennen, daß man ihm eine kräftigere Säure darbietet, mit der sich das Kali verbinden kann.

§ 435. Um die Wassermenge im Kalihydrat durch den Versuch zu bestimmen, wägt man eine gewisse Menge des Hydrates in einem wohl bedeckten Platintiegel rasch ab, um möglichst zu vermeiden, daß es während der Wägung noch Wasser anzieht. Man schüttet dann etwas Wasser hinzu, um das Kali eben aufzulösen, worauf man vorsichtig Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zusetzt. Das gebildete schwefelsaure Kali wird zur Trockne verdampft, wobei man sorgfältig jeden Verlust durch Spritzen vermeidet. Der trockne Rückstand wird stark rothgeglüht, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen und neutrales schwefelsaures Kali zu erhalten ($KO + SO^3$). Man wägt den erkalteten Tiegel wieder; gesetzt das gefundene Gewicht des schwefelsauren Kali sei P, das des angewandten Kalihydrates sei p. Bei bekannter Zusammensetzung des schwefelsauren Kali würden wir die Menge q des im Gewichte P von schwefelsaurem Kali enthaltenen wasserfreien Kali leicht berechnen können und daraus schließen, daß in dem Gewichte p von Kalihydrat ein Gewicht q wasserfreies Kali und folglich (p—q) Wasser enthalten ist.

Wäre uns aber die Zusammensetzung des schwefelsauren Kali unbekannt, so würden wir sein Gewicht P in Wasser lösen, den Tiegel wiederholt mit destillirtem Wasser ausspülen, um nichts zu verlieren, und die mit ein paar Tropfen Chlorwasserstoffsäure leicht angesäuerte Lösung zum Sieden erhitzen, worauf eine Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuß zugesetzt wird. Bei solchem Verfahren setzt sich der gefällte unlösliche schwefelsaure Baryt leicht ab. Man wäscht denselben auf einem kleinen Filter genau aus und wägt den getrockneten und geglühten Niederschlag sammt der Asche des bei Luftzutritt verbrannten Filters. Da wir die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts als bekannt voraussetzen dürfen, so findet sich aus dem gefundenen Gewichte desselben auch sogleich die Zusammensetzung des schwefelsauren Kali; wollte man aber

auch die des schwefelsauren Baryts bestimmen, so finden sich dafür schon oben (§ 135) die nöthigen Angaben.

So ergiebt sich, daß 100 Th. Kalihydrat 16,0 Th. Wasser enthalten, dies entspricht nach Aequivalenten:

1 Aeq.	Kali	590,00	83,99
1 „	Wasser	112,50	16,01
1 „	Kalihydrat	702,50	100,00

§ 436. Obiges Kalimonohydrat löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung auf. Diese Wärmeentwickelung zeigt an, daß hier keine einfache Auflösung statt findet, weil dann nach der allgemeinen Regel eine Abkühlung der Flüssigkeit eintreten würde. Das Monohydrat bindet nämlich noch 4 Aeq. Wasser und die hiebei freiwerdende Wärme ist bedeutender als die bei der Auflösung gebundene Wärme. Löst man das Monohydrat in wenig heißem Wasser auf und läßt man dann die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche erkalten, so erhält man Krystalle von Kalipentahydrat, KO + 5HO; was also 5 mal so viel Wasser enthält, als das Kalimonohydrat. Dieses zweite Hydrat löst sich in Wasser unter Kälteentwickelung.

Das Kalihydrat ist an freier Luft zerfließlich; mit dem Wasser zieht es zugleich auch Kohlensäure an; so bildet sich eine syrupdicke

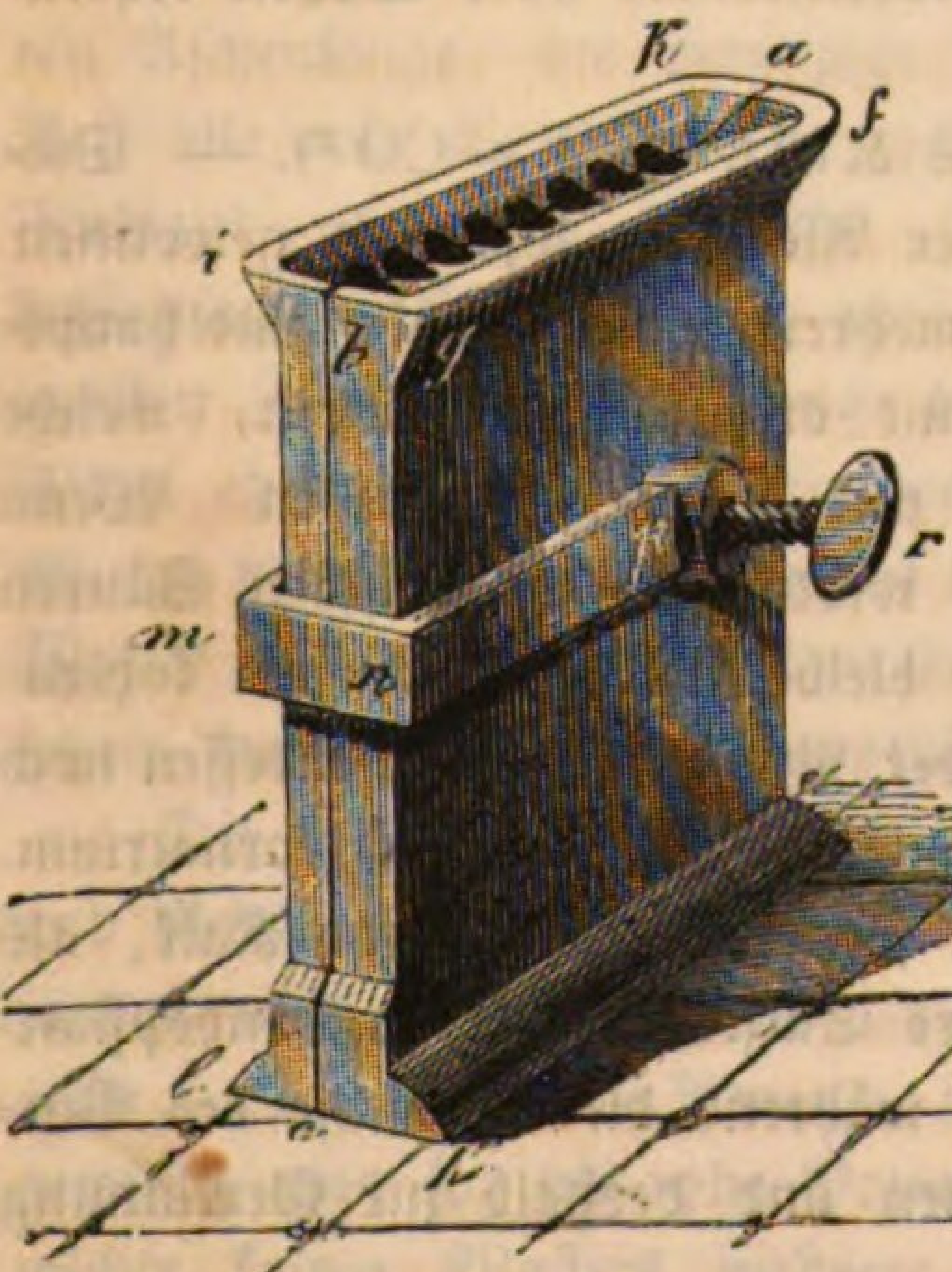


Fig. 308.

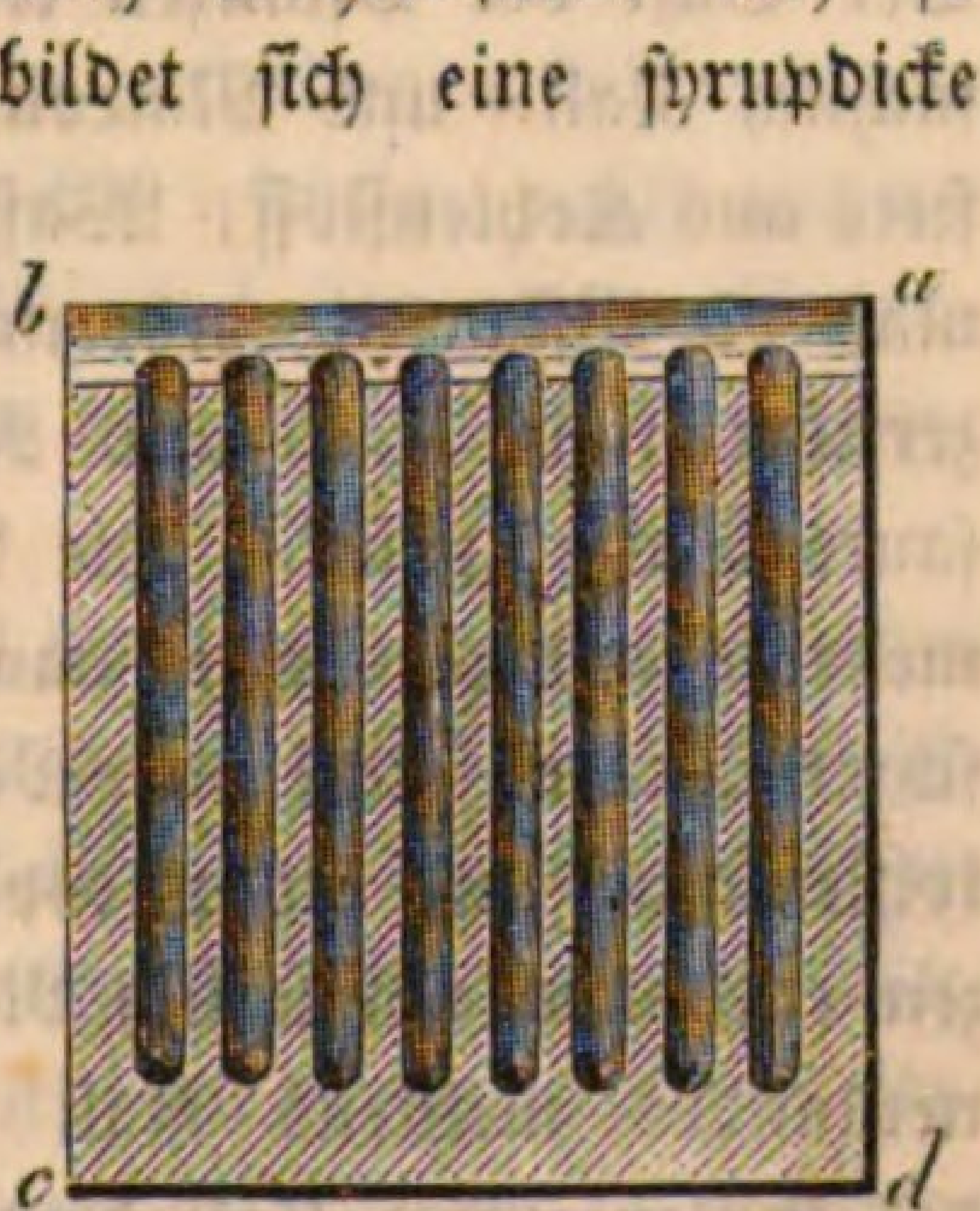


Fig. 309.

Lösung von einfach kohlensaurem Kali, aus der sich durch fortgesetzte Anziehung von Kohlensäure endlich Krystalle von doppelt kohlensaurem Kali absetzen.

§ 437. Da das Kali alle thierischen Substanzen angreift und auflöst, so wendet man es in der Chirurgie zum Aetzen an. Man nennt es deshalb Aetzstein oder Aetzkali und gießt es zu diesem Behufe gewöhnlich in dünne Stangen aus. Man bedient sich hiezu einer kleinen broncenen Form, die aus den beiden Stücken a b c d e f g h und a b c d i k l besteht, welche fest aneinander gelegt werden, wenn das Kali ausgegossen werden soll und wieder getrennt werden, um die gegossenen kleinen Cylinder von Kali wieder herauszunehmen. In Fig. 308 sieht man die Form, in der beide Theile zusammen gelegt sind. Fig. 309 zeigt die eine Hälfte derselben getrennt.

Kohlensaures Kali.

§ 438. Kali und Kohlensäure verbinden sich mit einander in drei verschiedenen Verhältnissen und bilden so mit einander ein neutrales Salz ($KO + CO^2$), ein anderthalb kohlensaures Salz ($KO + \frac{3}{2}CO^2$) und zweifach kohlensaures oder doppelt kohlensaures Salz ($KO + 2CO^2$).

Neutrales kohlensaures Kali. ($KO + CO^2$). — Dieses Salz wird gewöhnlich aus der Asche der Pflanzen gewonnen. Der Saft der Pflanzen enthält mehrere lösliche Salze und hauptsächlich Kali- und Natronsalze mit organischen Säuren, welche stets aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Wenn man die Pflanzen verbrennt, so werden die organischen Säuren zerstört und Kali und Natron bleiben in der Asche als kohlensaure Salze zurück. Die Asche der Pflanzen enthält indessen noch mehrere andere Salze, namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaures Kali oder Natron; ferner Magnesia und Kalk, als kohlensaure und als phosphorsaure Salze. Die Meerstrandspflanzen enthalten vorzüglich Natron, während die Gewächse des Binnenlandes meistens Kali enthalten und deshalb zur Gewinnung des kohlensauren Kali dienen.

Man behandelt die Asche mit Wasser, wodurch die kohlensauren und schwefelsauren Salze von Kali und Natron, sowie Chlorkalium und Chlornatrium gelöst werden. Es bleibt ein ungelöster Rückstand von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, mit kieselsaurer Thonerde gemengt. Die erhaltene Lösung, die im gemeinen Leben den Namen Lauge oder Aschenlage führt, wird zur Trockne verdunstet. Dieser Rückstand kommt unter dem Namen rohes kohlensaures Kali oder rohe Pottasche in den Handel.

Die Gewichtsmengen von Asche, welche man aus den verschiedenen Pflanzen erhält, sind nach deren Natur verschieden, so wie nach dem Boden, auf dem sie gewachsen sind. Kräuter geben mehr Asche, als holzige Gewächse. Auch die verschiedenen Theile eines Gewächses liefern sehr verschiedene Mengen von Asche; die Blätter geben mehr Asche, als die Zweige, und die Rinde mehr als der innere Stamm.

Die Fabrikation der Pottasche kann nur in den Ländern vortheilhaft betrieben werden, wo das Brennmaterial sehr billig ist und die Gewächse nur verbrannt werden, um ihre Asche zu dieser Fabrikation zu verwenden. Man benutzt die Pflanzenasche überall, sei es als Dünger für den Ackerbau, oder sei es zur Bereitung der Auflösungen von unreinem kohlensauren Kali, der sogenannten Aschenlauge, die man zum Waschen des Leinenzeugs benutzt. Fast alle rohe Pottasche, die technisch verwandt wird, kommt aus Rußland oder aus Amerika. Die Zusammensetzung des rohen kohlensauren Kali ist sehr veränderlich. Da ihr Werth für die meisten Zwecke von der Menge des in ihr enthaltenen kohlensauren Alkali abhängt, so ist es für den Techniker wichtig, rasch aus der Menge desselben in der Pottasche ihren Werth bestimmen zu können. Weiter unten werden wir im Einzelnen die Methode auseinander setzen, nach der man dies ausführt.

Die rohe Pottasche pflegt 60—80 Procent kohlensaures Kali und Natron zu enthalten; das Uebrige ist Chlorkalium, schwefelsaures und sehr wenig kieselsaures Kali. Eine gereinigte Pottasche, die nur 2—3 Procent fremdartige Bestandtheile enthält, gewinnt man so: die rohe Pottasche wird mit ihrem gleichen Gewichte kalten Wassers mehrere Tage unter öfterem Umrühren

stehen gelassen. Die schwer löslichen fremden Salze, wie das schwefelsaure Kali und das Chlorkalium, bleiben dabei größtentheils ungelöst zurück. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft, bis sich aus ihr kleine Krystalle ausscheiden und dann erkalten gelassen, wobei man, um die Bildung größerer Krystalle zu vermeiden, die Flüssigkeit fleißig umrührt. Nach dem völligen Erkalten gießt man das ganze auf einen Spitzbeutel, wodurch die Krystalle des kohlensauren Kali zurückgehalten werden, die man dann mit einer gesättigten Lösung von reinem kohlensaurem Kali abspült.

Noch reiner erhält man das kohlensaure Kali durch Zersetzung des gereinigten Weinsteins, des zweifach weinsauren Kali, bekannt unter dem Namen: Cremor tartari, durch Glühen in einem eisernen Tiegel. Dabei bleibt ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle zurück, welches unter dem Namen: schwarzer Fluß, zu mehreren Zwecken angewandt wird. Man zieht daraus mit Wasser das kohlensaure Kali aus und verdampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockniß. Bisweilen bereitet man das kohlensaure Kali auch auf die Weise, daß man ein Gemenge von 1 Theil doppeltweinsaurem Kali mit 2 Th. Salpeter in kleinen Portionen in einen glühenden gußeisernen Tiegel einträgt; dabei wird die Kohle der Weinsäure durch den Sauerstoff des Salpeters vollständig verbrannt, so daß dann eine weiße Salzmasse zurückbleibt, die man oft weißen Fluß nennt. Es ist darin jedoch stets etwas salpetrigsaures Kali enthalten, wenn man nicht mehr Weinstein anwendet; in letzterem Falle erhält man indessen stets etwas Cyankalium.

Am sichersten erhält man das reine kohlensaure Kali mittelst Zersetzung des zweifach oxalsauren Kali, welches durch mehrmalige Krystallisation gereinigt ist, durch Glühen in einem Platintiegel.

Das kohlensaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfließlich an feuchter Luft. Seine wäßrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die aus einer heißgesättigten Lösung abgesetzten Krystalle enthalten 20% Wasser; ihre Formel ist:

$$KO + CO^2 + 2HO.$$

§ 439. Doppelt kohlensaures Kali. $KO + 2CO^2$. (Kalibicarbonat.) — Dies Salz wird erhalten durch Sättigung einer concentrirten Auflösung von neutralem kohlensauren Kali mit Kohlensäure; das doppelt kohlensaure Kali scheidet sich dann in Krystallen aus. Im Großen benutzt man hiezu die Kohlensäure, die sich bei der Gährung von Most oder andern zuckerhaltigen Flüssigkeiten entwickelt, oder auch diejenige, welche in manchen Gegenden aus der Erde hervorströmt.

Das doppelt kohlensaure Kali löst sich in 4 Theile kaltem Wasser; seine Krystalle enthalten 9% Wasser; ihre Formel ist: $(KO+2CO^2)+HO$. Durch Erhitzen läßt sich ihnen leicht ihr Wasser nebst der Hälfte ihrer Kohlensäure entziehen, so daß neutrales kohlensaures Kali zurückbleibt.

Untersuchung der käuflichen Pottasche.

§ 440. Die rohe Pottasche kommt im Handel von sehr verschiedener Zusammensetzung vor; ihr Werth hängt natürlich von der Menge des in ihr enthaltenen kohlensauren Kali ab. Aus diesem Grunde ist es für den Käufer höchst wichtig, genaue und rasch ausführbare Mittel zu haben, um den Handelswerth der käuflichen Pottasche zu bestimmen.

Das hiezu angewandte Verfahren gründet sich auf die alkalische Reaktion des kohlensauren Kali gegen Lakmustinktur, und auf den Uebergang der Farbe dieser Tinktur in die hellrothe, der Zwiebelhaut ähnliche Farbe, sobald sie sich mit einer freien stärkeren Säure in Berührung findet, während Kohlensäure, in welchem Ueberschuß sie auch zugegen sein mag, nur die weinrothe Farbe hervorzubringen vermag.

Um den procentischen Gehalt eines rohen Alkali's an alkalischer Substanz zu bestimmen, nimmt man einerseits eine gewisse Menge Säure, die man in 100 Th. theilt; andererseits nimmt man von dem zu prüfenden Alkali eine solche Gewichtsmenge, wie man von demselben nöthig haben würde, wenn es ganz rein wäre, um jene 100 Th. Säure genau zu sättigen. Die Anzahl der zur

Sättigung eines unreinen Alkali erforderlichen Säuretheile drückt den Alkaligehalt desselben in Procenten aus.

Die hiezu gewöhnlich angewandte Säure ist Schwefelsäure. Man pflegt als Einheit 5 Gramm der höchst concentrirten Säure $SO^3 + HO$ anzuwenden, die man dann aber mit soviel Wasser verdünnt, daß die Mischung 100 halbe Cubikcentimeter beträgt. Um 1 Aeq. Schwefelsäure oder $SO^3 + HO = 612{,}5$, zu zersetzen, wird 1 Aeq. reines wasserfreies Kali, $KO = 590{,}0$ erfordert.

Folglich ergiebt sich die zur Sättigung von 100 Theilen unserer sauren wäßrigen Mischung oder von 5 Gr. Schwefelsäurehydrat erforderliche Menge von reinem wasserfreien Kali aus folgender Proportion:

$$612{,}5 : 590{,}0 = 5{,}000 : x,$$

$$\text{also} \quad x = 4^{gr}{,}816.$$

Bestimmt man nun also die Zahl der Hunderttheile der Säure, die von $4^{gr},816$ irgend einer Pottasche gesättigt werden, so muß diese Zahl den Gehalt der rohen Pottasche an reinem wasserfreien Kali in Procenten angeben.

Die Bereitung der hiezu angewandten verdünnten Schwefelsäure, der sogenannten „Normalsäure" erfordert besondere Vorsicht. Die käufliche concentrirte Schwefelsäure ist niemals möglichst concentrirt und dabei oft auch sehr unrein; die käufliche reine rectificirte Schwefelsäure ist zwar als rein von fremden Beimengungen zu betrachten, aber sie enthält stets etwas mehr Wasser als einem Aequivalente entspricht. Es ist deshalb vorzuziehen, die käufliche Säure in dem früher beschriebenen Apparate (§ 134) zu destilliren, wobei man das zuerst übergehende Viertel, als zu wasserhaltig, bei Seite stellt, und nur die beiden mittleren Viertel zur Bereitung der Normalsäure getrennt auffängt. Man thut bei dieser Destillation zweckmäßig etwas schwefelsaures Eisenoxydul in die Retorte, um die etwa in der Säure enthaltenen Oxyde des Stickstoffs zu zerstören.

Man wägt nun von dieser Säure genau 100 Gr. in einem Kölbchen ab. Man füllt ferner ein Glas A (Fig. 310), welches bis zu dem auf dem Halse eingravirten Striche *a* gefüllt, gerade


Fig. 310.

1 Liter kaltes Wasser faßt, ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser, versetzt dieses durch Schütteln in eine kreisende Bewegung und gießt dann die eben abgewogene Schwefelsäure langsam in das Wasser, so daß sich die Säure rasch mit dem Wasser mischt. Das entleerte Säure-Kölbchen wird dann mit Wasser mehrmals nachgespült und dies Spülwasser jedesmal in das Glas A gegossen; endlich füllt man dies letztere bis zum Striche α genau an, sobald die Mischung die Temperatur der Umgebung angenommen hat; die letzteren Portionen Wasser setzt man vorsichtig mit einer Pipette zu. Die so zubereitete Normal-Säure wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Zur Prüfung der Pottasche bedarf man noch einer blauen Auflösung von Lakmus und eines damit blaßblau gefärbten Papiers. Man löst also etwa zwei oder drei kleine Lakmustäfelchen in einem Deciliter kochenden Wassers auf und filtrirt die blaue Tinktur; mit ihr bestreicht man mittelst eines Pinsels feines Briefpapier auf einer Seite. Das trockne Papier muß eine sehr blaßblaue Farbe haben; sollte sie nicht deutlich genug sein, so überstreicht man das Papier noch einmal, vermeidet aber eine zu intensive Färbung, weil sie die gehörige Empfindlichkeit gegen saure Reactionen hindern würde.

Man nimmt nun von verschiedenen Stellen aus der zu prüfenden Pottasche mehrere Stückchen, so daß man eine Probe bekommt, von der man wohl annehmen kann, daß sie ebenso zusammengesetzt ist, wie die ganze Masse. Von der zerriebenen und gemischten Probe wägt man nun genau 48^gr,16 ab und löst sie in soviel Wasser auf, daß das Volum der Lösung gerade ½ Liter beträgt.

Um diese Auflösung bequem machen zu können, bringt man


Fig. 311.

die abgewogene Pottasche in ein cylindrisches Gefäß B (Fig. 311), welches, um die Flüssigkeit leicht ohne Verlust ausgießen zu können, einen Ausgußschnabel haben muß. Andererseits hat man einen Cylinder C (Fig. 312), der bis zum Strich C ½ Liter faßt; man füllt ihn halb mit Wasser und entleert dasselbe wieder

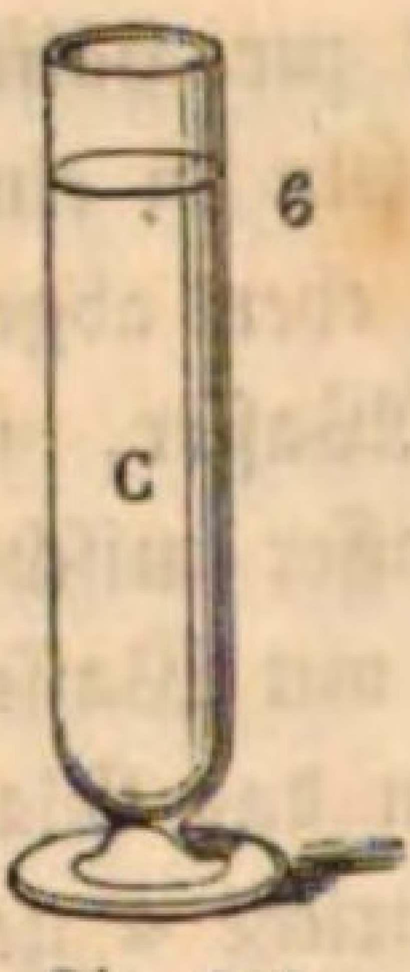


Fig. 312.

in das Glas B; um die Lösung zu fördern, rührt man Alles mittelst eines Glasstabes gut durch einander. Bleibt ein beträchtlicher Rückstand unlöslich zurück, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter direkt in den Cylinder C. Man spült das Gefäß B wiederholt mit kleinen Portionen Wasser nach, was man jedesmal auf dasselbe Filter schüttet. Wenn dann das Filter gut ausgewaschen ist, so fügt man mit einer Pipette direkt soviel Wasser in den Cylinder C hinzu, daß die Flüssigkeit genau bis zum Striche C steht. Das Auge des Arbeiters muß sich hiebei, während der Cylinder auf einem horizontalen Tische steht, im Niveau des Striches C befinden.

So erhält man die 48gr,16 rohe Pottasche in ½ Liter Flüssigkeit gelöst. Nimmt man also 1/10 dieses Volums, nämlich



Fig. 313.

50 Cubikcentimeter, so hat man die Flüssigkeitsmenge, welche 4gr,816 Pottasche entspricht. Hiezu bedient man sich einer Pipette D (Fig. 313), welche 50 Centimeter faßt, wenn sie bis zum Striche γ gefüllt wird. Um die Pipette zu füllen, taucht man ihre Spitze a in die alkalische Lösung und läßt die Flüssigkeit durch Saugen in sie aufsteigen bis über den Strich γ. Man verschließt dann die Oeffnung mit dem Finger und läßt durch kurzes Oeffnen langsam soviel Flüssigkeit ausfließen, daß sie genau bis zum Striche γ steht. Den anhängenden letzten Tropfen von Flüssigkeit streift man von der Spitze a der Pipette an der Wand des Cylinders C ab.

Man läßt nun den Inhalt der Pipette in ein Cylinderglas C



Fig. 314.

(Fig. 314) ausfließen; den letzten Tropfen bringt man durch Hineinblasen ebenfalls dazu. Die Flüssigkeit wird durch ein wenig Lakmustinktur deutlich blau gefärbt und darauf mit der Normalsäure gesättigt.

Um die Normalsäure abzumessen, bedient man sich eines kleinen besonderen gläsernen Apparates, der sogenannten Bürette. Diese besteht aus einem Glasrohr ab (Fig. 315), von 12—14 Millimeter innerem Durchmesser, worauf dicht über dem

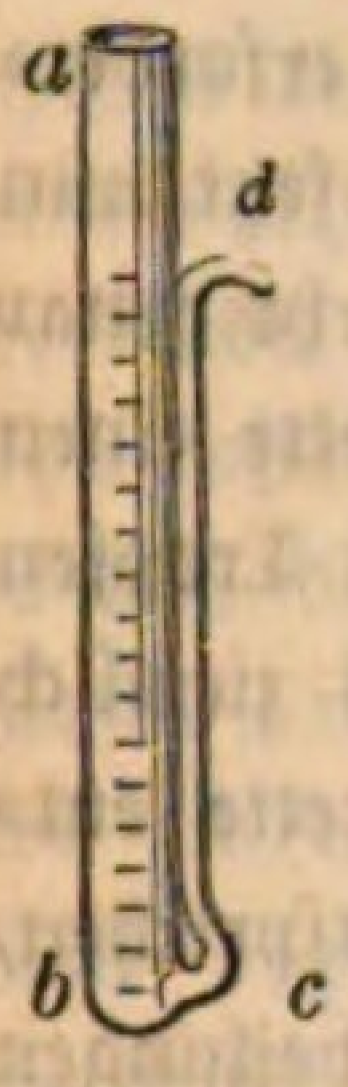


Fig. 315.

Boden ein viel engeres Rohr cd festgelöthet ist, was in seiner Hauptlänge dem ersten parallel aufwärts und nur an seinem oberen Ende wieder schnabelförmig umgebogen ist. Dieser kleine Cylinder ist in halbe Cubikcentimeter getheilt, die Theilungen werden auf das große Rohr ab aufgetragen, aber in umgekehrter Ordnung, indem oben, statt 100 Null steht und die Zahlen also nach unten zunehmen; diese Einrichtung gewährt den Vortheil, daß man die Anzahl der verbrauchten Theilungen sogleich ablesen kann. Damit die Flüssigkeit beim Ausgießen nicht an der Glaswand hinabrinnt, bestreicht man den unteren Rand des Schnabels *a* der Bürette auf der Außenseite mit ein wenig Talg.

Man füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit der Normalsäure; indem man nun mit der rechten Hand die Bürette und mit der linken das Gefäß E hält, worin sich die blaue alkalische Flüssigkeit befindet, gießt man die Säure in die alkalische Lösung, wobei man dem Gefäße E, um die Flüssigkeiten rasch zu mischen, eine rotirende Bewegung ertheilt. Um die Aenderungen der Farbe leichter schätzen zu können, hält man das Glas E über ein Blatt weißes Papier.

Die ersten Mengen der zugesetzten Säure bringen in der Flüssigkeit keine bedeutende Aenderung hervor. Hat man dann etwas mehr als die Hälfte der zur Sättigung nöthigen Säure zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe an. Man setzt die Säure dann nur tropfenweise zu und hört sogleich auf, sobald die Flüssigkeit zwiebelroth wird. Man liest auf der Bürette den Theilstrich ab, bis zu dem die Säure noch steht. Gesetzt dieser sei 55, so erhält die rohe Pottasche 55 Procent reines Kali.

Man betrachtet diesen ersten Versuch indessen zweckmäßig nur als eine Annäherung, weil man bei einer Wiederholung des Versuchs einen viel höheren Grad von Genauigkeit erreichen kann. Man bringt wieder 50 Cubikcentimeter der alkalischen Lösung mit der Pipette D in das Glas E, setzt dann unmittelbar 50 — 52 Theilungen Normalsäure hinzu; nachdem man das Gemenge gut

umgerührt hat, fügt man soviel Lakmustinktur hinzu, als erforderlich ist, um die nöthige Färbung hervorzubringen. Man setzt nun höchst vorsichtig mehr Normalsäure hinzu, und bestimmt so sehr genau den Moment der Sättigung. Da der Schnabel der Bürette einen kleinen Durchmesser hat, so kann man leicht Tropfen für Tropfen fallen lassen, wobei man sich überzeugen kann, daß stets ziemlich dieselbe Anzahl von Tropfen einer Theilung an der Bürette entspricht. Gesetzt, daß z. B. 5 Tropfen einer Theilung entsprechen, so kann man durch Zählen der Tropfen die einzelnen Theilungen noch in Fünftel theilen. Indem man nun die Probesäure tropfenweise zusetzt, rührt man die Flüssigkeit nach Zusatz jedes Tropfens mit einem Glasstabe um und macht mit seinem benetzten unteren Ende einen Strich auf einen Streifen Lakmuspapier. So fährt man fort, bis nach Zusatz des letzten Tropfens die zwiebelrothe Farbe hervortritt. Man bemerkt nun die Anzahl der zugesetzten Theilungen und Tropfen. Gesetzt man habe 53 volle Theilungen und 3 Tropfen verbraucht, so ist diese Menge von 53,6 Theilungen etwas größer, als die zur genauen Neutralisation erforderliche Quantität; denn die ersten überschüssig zugesetzten Tropfen Säure ändern nicht unmittelbar die Farbe der Lakmustinktur, sondern es wird dazu eine gewisse Zeit erfordert. Es ist aber leicht die Zahl der überschüssig zugesetzten Säuretropfen zu bestimmen. Da man nach dem Zusatz jedes Tropfens mit der Flüssigkeit einen Strich auf das Lakmuspapier gemacht hat, so zeigt sich da, wo bereits überschüssige Säure vorhanden war, nach einiger Zeit die Röthung des blauen Lakmuspapiers. Gesetzt, die Striche seit Zusatz der vier letzten Tropfen hätten sich geröthet und wären also überschüssig zugesetzt, so hätten wir sie von der oben bemerkten Zahl abzuziehen, so daß sich dann der Gehalt der rohen Pottasche an reinem Kali von 53,6% auf 52,8% reducirt.

§ 441. Wird ganz kaustisches Kali mit Normalsäure gesättigt, so verwandelt sich das Blau des Lakmus sogleich in das helle Zwiebelroth, sobald die Säure etwas vorwaltet.

Bei der Sättigung des in einer hinreichenden Menge Wasser gelösten neutralen kohlensauren Kali entwickel sich, wenn die Flüssigkeit beständig umgerührt wird, während des Zusatzes der ersten

Hälfte der Säure, keine Kohlensäure; indem diese nämlich aus einem Theile des neutralen kohlensauren Kali ausgeschieden wird, verbindet sie sich sogleich mit einem andern noch unzersetzten Theile von kohlensaurem Kali und bildet damit doppeltkohlensaures Kali, so daß die Flüssigkeit noch ihre blaue Farbe behält. Bei weiterem Zusatz, wenn kein neutrales kohlensaures Kali mehr in der Flüssigkeit enthalten ist, und also die Zersetzung des doppeltkohlensauren Kali beginnt, wird durch die freie Kohlensäure das Lakmus weinroth gefärbt; erst wenn auch das doppeltkohlensaure Kali vollständig zersetzt ist, geht die weinrothe Farbe in die hell zwiebelrothe über, sobald die Schwefelsäure im geringsten Ueberschusse vorhanden ist.

Bei der Sättigung von doppeltkohlensaurem Kali mit Schwefelsäure verändert sich das Blau des Lakmus auf Zusatz der ersten Tropfen von Schwefelsäure in Weinroth, weil in diesem Falle sogleich Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird.

§ 442. Auf die obige Weise läßt sich auch sehr genau die Menge von Alkali bestimmen, welche eine Pottaschenlösung im Liter enthält. Man braucht nur mit der Pipette 50 Cubikcentimeter der Auflösung herauszunehmen und mit der Normalsäure zu sättigen. Gesetzt man hätte dazu 42 Theilungen der Bürette verbraucht, so kann man sagen, 50 Cubikcentimeter der Pottaschenlösung enthalten $4^{gr},816 \times 0,42 = 2^{gr},02$ Kali, also im Liter $40^{gr},4$.

Salpetersaures Kali.

§ 443. Das salpetersaure Kali, im Handel gewöhnlich Salpeter genannt, findet sich in der Natur gebildet vor. Man kann es direkt durch Sättigung der Salpetersäure mit Kali erhalten. Beim Verdampfen der Auflösungen des Salpeters erhält man prismatische Krystalle, die meistens gereift erscheinen, weil sie aus der Anhäufung zahlreicher Individuen hervorgehen. Diese Prismen sind wasserfrei, ihre Formel ist also: $KO + NO^5$.

Das salpetersaure Kali schmeckt kühlend salzig, etwas bitter. Seine Dichtigkeit ist 1,933. Beim Erhitzen schmilzt es bei etwa 350° sehr dünnflüssig; beim Erkalten erstarrt es zu einer glasigen

Masse. Bei gesteigerter Hitze verwandelt es sich, unter Entwicklung von reinem Sauerstoffgas, in salpetrigsaures Kali ($KO + NO^3$). Bei noch höheren Temperaturen zersetzt sich auch das salpetrigsaure Kali; unter Entwicklung eines Gemenges von Sauerstoffgas und Stickgas bleibt im Rückstande kaustisches Kali mit Kaliumsuperoxyd gemengt zurück (KO mit KO^3).

Die Auflöslichkeit des salpetersauren Kali in Wasser nimmt mit der Temperatur sehr rasch zu:

100 Theile Wasser lösen bei	0°	.. 13,32	salpetersaures Kali.
" " " " "	18°	.. 29,00	" "
" " " " "	45°	.. 74,60	" "
" " " " "	97°	.. 236,00	" "

Eine heiß gesättigte Lösung muß danach beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Salzes absetzen.

Schmelzendes salpetersaures Kali wirkt als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Auf glühende Kohlen geworfen schmilzt es und befördert dann lebhaft die Verbrennung der Kohle an den Stellen, wo sie mit dem Salpeter in Berührung kommt. Eine Mischung von Salpeter und Schwefel verbrennt, in einen glühenden Tiegel geworfen, sehr lebhaft unter großer Lichtentwickelung. Dabei bildet sich schwefelsaures Kali. Wegen dieser Wirkungsweise des salpetersauren Kali benutzt man den Salpeter oft als ein Oxydationsmitlel, z. B. um aus Selen selensaures Kali oder um aus arseniger Säure arseniksaures Kali zu bereiten. Das salpetersaure Kali macht einen Bestandttheil des Schießpulvers aus.

§ 444. Wie oben erwähnt, kommt der Salpeter natürlich gebildet vor. In mehreren heißen Ländern, vorzüglich in Indien und Aegypten bildet er an der Oberfläche des Bodens nach der Regenzeit reichliche Ausblühungen oder Efflorescenzen. Man hebt dann die oberste Erdschicht ein paar Centimeter dick ab und laugt sie mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung läßt man in großen Behältern durch die Sonnenwärme verdampfen, wodurch eine beträchtliche Menge von Salpeter in großen Krystallen erhalten wird, der dann als „roher indischer Salpeter" in den Handel kommt. Die Mutterlaugen, die noch reich sind an salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Magnesia werden weggegossen, obgleich

sich durch Zusatz von Kalisalzen aus ihnen noch eine beträchtliche Menge von Salpeter gewinnen ließe.

Auch in gewissen natürlichen Grotten wird eine beträchtliche Menge von Salpeter gewonnen. So giebt es auf der Insel Ceylon zahlreiche Grotten, an deren Wänden alljährlich Salpeter ausblüht und gewonnen wird, indem man die äußerste Schicht des Gesteins mit der Spitzhaue abhaut und die zerkleinerte Masse mit Wasser auszieht. Durch Verdampfen der Lösung erhält man dann den Salpeter.

§ 445. Um den Salpeter künstlich darzustellen, ahmt man die Verhältnisse nach, welche vermuthlich auch in der Natur die Bildung dieses Salzes bedingen. Die künstliche Bereitung des Salpeters besteht immer darin, daß man stickstoffhaltige thierische Substanzen mit kohlensauren Salzen mischt, wozu meist natürlicher kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia im möglichst fein zertheilten Zustande dienen, denen man, wenn man sie haben kann, auch kohlensaure Alkalien zusetzt. Man überläßt ein solches Gemenge mehrere Jahre der Einwirkung der Luft, wobei sich salpetersaure Salze, hauptsächlich von Kalk und Kali bilden; durch einen passenden Zusatz von Kalisalzen sucht man dann alle Salpetersäure an Kali zu binden und als Salpeter zu gewinnen. Die Einrichtung solcher künstlicher Salpeterberge ist folgender Art:

Auf eine wasserdichte Tenne, die aus Lehm besteht und unter einem Dache liegt, bringt man möglichst locker die kalkhaltige Erde, gewöhnlich mit Pflanzenerde und Mist gemengt. Man begießt diese Haufen mit Mistlake und Harn, und wendet sie öfters um. Oft setzt man ihnen Asche, selbst ausgelaugte Asche zu, oder auch kalihaltige Gebirgsarten, die in Verwitterung begriffen sind, wie z. B. Feldspathgesteine. Die Form, welche man diesen Haufen giebt, ist in verschiedenen Ländern verschieden. Eine der passendsten Einrichtungen ist die, daß man die Haufen mauerförmig aufschichtet, auf der einen Seite mit einer vertikalen Wand und auf der entgegengesetzten Seite terrassenförmig abfallend, wo dann jede Terrasse mit einer Rinne versehen ist, um die zum Begießen der Haufen dienenden Flüssigkeiten aufzunehmen. Die vertikale Wand wird dem in der Gegend herrschenden Winde oder demjenigen

zugekehrt, durch dessen Wirkung die Verdunstung am kräftigsten vor sich geht. Hieher ziehen sich durch Capillarwirkung allmählig die Flüssigkeiten, welche die Erde durchtränken und da die Verdunstung sehr rasch vor sich geht, so setzen sich hier die aufgelösten Salze ab, so daß sich diese Wand bald mit Efflorescenzen von Salpeter bedeckt. Sobald sich davon eine beträchtliche Menge auf der Wand angesammelt hat, so sticht man von der Wand eine Schicht von etwa 1 Decimeter Dicke ab und laugt diese Masse mit Wasser aus. Den unlöslichen Rückstand bringt man wieder auf die Haufen und zwar auf die Terrassen, so daß die Mauer ziemlich dieselbe Form behält. Man setzt diese Behandlung fort, bis der Haufen allmählig an die Grenze der wasserdichten Tenne vorgerückt ist. Er wird dann umgeworfen und von neuem an der anfänglichen Stelle aufgebaut.

Bisweilen läßt man auch wohl die Erde in Viehställen, vorzüglich in Schaafstellen, eine vorläufige Zubereitung erfahren. Dann ist der Boden der Ställe ein wasserdichtes Lehmpflaster, auf den man 2—3 Decimeter hoch die lockere kalkige Erde aufträgt, worauf dann die gewöhnliche Streu für das Vieh gebracht wird. Nachdem dies vier Monate im Stalle gelegen hat, nimmt man den Mist fort, wendet die Erde völlig um, bringt eine neue Schicht Erde darauf, etwa 2 Decimeter dick, worauf dann frische Streu kommt. Nach 4 Monaten wiederholt man die Arbeit; am Ende des Jahres sieht man die Vorbereitung der Erde als vollendet an.

Sie wird nun unter einem Schoppen etwa 1 Meter hoch aufgeschichtet; um die Masse lockerer und der Luft zugänglicher zu machen, schichtet man sie mit Stroh oder kleinen Reisern. Sie wird jeden Monat umgearbeitet. Gewöhnlich ist die Erde nach zwei Jahren zum Auslaugen geeignet.

Die Billigkeit des ostindischen Salpeters hat indessen in Europa meistens die künstliche Darstellung des Salpeters verdrängt.

§ 446. Ueber die Erklärung der Entstehung des natürlichen Salpeters sind die Chemiker noch nicht einig. Am Allgemeinsten nimmt man an, daß die in Zersetzung begriffenen thierischen Substanzen zu seiner Entstehung Anlaß geben und daß der Stickstoff, wie in künstlichen Salpetermauern, ausschließlich von jenen Stoffen

geliefert wird. Von Einigen wird aber auch angenommen, daß der Stickstoff und der Sauerstoff der Luft sich unter gewissen Umständen verbinden können, wie z. B. wenn sie poröse Steine durchdringend mit den kohlensauren Salzen kräftiger Basen in Berührung sind. Diese Ansicht ist aber bisher durch keinen direkten Versuch gestützt. Dieser Ansicht zufolge bildet sich bei der freiwilligen Zersetzung der thierischen Substanzen kohlensaures Ammoniak. Dieses Salz löste sich dann im Wasser auf, wo es mit Stickstoff und Sauerstoff in Berührung kommt, die das Wasser stets aus der Luft auflöst. Unter dem Einflusse dieses stark alkalischen kohlensauren Ammoniaks sollten sich Stickstoff und Sauerstoff mit einander zu Salpetersäure verbinden, die dann mit dem Ammoniak salpetersaures Ammoniak bildet. Das salpetersaure Ammoniak wirkte dann auf den kohlensauren Kalk und auf die kohlensaure Magnesia, wodurch wiederum kohlensaures Ammoniak gebildet würde, was auf diese Weise unbegrenzt oft zur Bildung von salpetersauren Salzen dienen könnte. Die leichte Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks (§ 387) würde dieser Umsetzung ein Ende machen. Uebrigens könnte das kohlensaure Ammoniak auch noch auf andere Weise salpetersaure Salze liefern, indem es selbst eine langsame Verbrennung erleidet auf Kosten des aus der Luft im Wasser absorbirten Sauerstoffs, wobei sich sein Stickstoff in Salpetersäure verwandeln würde. Andererseits wissen wir, daß das bei Gewittern fallende Regenwasser stets eine sehr kleine Menge salpetersaures Ammoniak enthält, welches wahrscheinlich in Folge der atmosphärischen Elektricität von theilweiser Verbrennung des Stickstoffs oder des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Luft herrührt, also unter ähnlichen Umständen entstanden wäre, wie wir die Bildung von Salpetersäure aus einem feuchten Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff durch den elektrischen Funken erfolgen sehen. Also könnte auch ein Theil des natürlichen Salpeters seine Salpetersäure einer solchen Verbrennung des Stickstoffs verdanken.

§ 447. Das Auslaugen der salpeterhaltigen Massen muß so geschehen, daß zweien Anforderungen dabei Genüge geleistet wird: einerseits muß der Salpeter möglichst vollständig ausgezogen

werden, ohne jedoch andererseits zuviel Wasser dazu anzuwenden, weil die Verdampfung des vielen Wassers die Gewinnung des Salpeters zu kostspielig machen würde. Man regelt das Auswaschen deshalb auf folgende Weise.

Gesetzt man hätte 1 Cubikmeter der rohen Masse, worin 40 Kilogr. Salpeter enthalten wären, in einen großen Bottich gebracht und 500 Liter Wasser darauf gelassen, wodurch die Masse vollständig getränkt wird und auch alle auflöslichen Bestandtheile gelöst werden. Nach 12 Stunden läßt man die Lauge abfließen, indem man die kleinen Löcher im Boden des Bottichs öffnet. Man erhält so etwa 250 Liter Lauge, die übrige wird in der Masse zurückgehalten. In den 250 Litern der Lauge A hat man also 20 Kilogr. Salpeter gewonnen. Man gießt auf die Masse von neuem 250 Liter frisches Wasser. Nach 12 Stunden läßt man ablaufen und erhält so wiederum 250 Liter einer Lauge B, die 10 Kilogr. Salpeter enthält. Durch neu aufgegossene 250 Liter Wasser gewinnt man wieder 250 Liter einer Lauge C, worin 5 Kilogr. Salpeter gelöst sind, u. s. w. Man hat also:

In	250	Litern der	ersten	Lauge	A . . . 20 Kilogr.
„	250	„ „	zweiten	„	B . . . 10 „
„	250	„ „	dritten	„	C . . . 5 „
„	250	„ „	vierten	„	D . . . 2,5 „
„	250	„ „	fünften	„	E . . . 1,25 „
„	250	„ „	sechsten	„	F . . . 0,63 „

Falls man nun das Auswaschen nicht weiter fortsetzt, so hat man dann in 1500 Litern Wasser 39,38 Kilogr. Salpeter gelöst. Hätte man dagegen direkt 1750 Liter auf einmal aufgegossen, so würde man in den 1500 Litern der abgelaufenen Flüssigkeit nur 34,3 Kil. aufgelöst haben.

Man gießt nun die Laugen A und B, also 500 Liter, worin 30 Kilogr. Salpeter sind, auf frischen Rohstoff in einen zweiten großen Bottich. Die nach 12 Stunden abgelassenen 250 Liter der Lösung A′ enthalten 35 Kilogr. Salpeter. Diese Lösung ist reich genug, um direkt verdampft werden zu können. Die in der Masse zurückgehaltenen 250 Liter Lauge enthalten auch 35 Kilogr. Salz gelöst; man gießt 250 Liter der Lauge C auf, die bereits

5 Kilogr. Salpeter enthält. Die nach 12 Stunden abgelassenen 250 Liter der Lauge B' enthalten 20 Kil. Salpeter, diese Lauge ist also von derselben Stärke, wie die Lauge A vom ersten Bottich. Schüttet man nun 250 Liter der Lauge D auf, worin 2,5 Kil. Salpeter gelöst sind, so erhält man 250 Liter der Lauge C' mit 11,25 Kilogr. Salpeter, also ein wenig stärker als die Lauge B des ersten Bottichs. Durch Aufgießen der 250 Liter der Lauge E, worin 1,25 Kilogr. Salpeter enthalten sind, erhält man nach 12 Stunden 250 Liter Lauge D' mit 6,25 Kilogr. Salpeter, die man mit der Lauge C des ersten Bottichs vereinigt. Endlich geben die 250 Liter die Lösung F mit 0,63 Kil. Salpeter noch 250 Liter Lauge E', worin 3,44 Kil. Salpeter enthalten sind. Zuletzt zieht man die Massen noch zweimal mit reinem Wasser aus, nnd erhält so in der Lauge F' 1,72 Kilogr, und in G' 0,86 Kil. Salpeter.

Mit den Laugen B', C', D', E', F', G' verfährt man dann ebenso wie vorher mit den Laugen A, B, C, D, E, F, G. Man bringt sie wieder in den ersten Bottich, der mit einer frischen Masse von Rohstoff angefüllt ist und verdampft stets nur solche Laugen, die in 250 Litern 35 Kil. Salpeter enthalten.

§ 448. Die Laugen aus jenen rohen Massen enthalten salpetersaures Kali, doch vorzüglich salpetersauren Kalk und salpetersaure Magnesia, ferner Chlornatrium und Chlorcalcium. Um alle Salpetersäure, an Kali gebunden, zu gewinnen, setzt man den Laugen eine gehörige Menge einer Lösung von kohlensaurem oder von schwefelsaurem Kali zu. Es scheidet sich dann kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab; wenn sich die Lauge geklärt hat, so zieht man sie in die Abdampfkessel ab. Sonst filtrirt man auch die rohe Lösung durch eine Lage von Holzasche, die sowohl kohlensaures, als auch schwefelsaures Kali zur Zersetzung der salpetersauren Salze von Kalk und Magnesia darbietet. Die Lösungen gehen sogleich sehr hell durch und können direkt verdampft werden.

Das Verdampfen geschieht in einem kupfernen Kessel (Fig. 316) bei Siedehitze. Das verdampfende Wasser wird durch Nachgießen von Lauge ersetzt, so daß der Kessel stets voll bleibt. Der Schaum, der sich hiebei in Masse bildet, wird mit einer Schaumkelle abgenommen und in Körbe gethan, die um den Kessel herum so

aufgestellt werden, daß die aus ihnen ablaufende Flüssigkeit wieder in den Kessel fließt. Es bilden sich im Kessel auch erdige Absätze, die durch einen sinnreichen Kunstgriff in einem kleinen Kesselchen aufgefangen werden, welches an einer Kette in die Mitte des Kessels herabhängt. Den Wänden des Kessels entlang steigt die Flüssigkeit in Folge der dort statt findenden Erwärmung in die Höhe, in der Mitte des Kessels dagegen sinkt sie herab. Im Mittelpunkte des Kessels sind die Bewegungen der Flüssigkeit am schwächsten. Die ausgeschiedenen erdigen Massen werden an den Wänden mit aufwärts geführt, darauf abwärts gegen den Mittelpunkt des Kessels, wo sie sich in dem kleinen dort ruhenden Kessel absetzen. Man zieht ihn von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit empor, läßt die darin enthaltene Flüssigkeit durch ein am Boden passend angebrachtes Loch abfließen, leert dann den Absatz aus und hängt ihn wieder im Mittelpunkte des Kessels auf. Bald wird die Lauge so concentrirt, daß die Abscheidung des Kochsalzes beginnt, indem dasselbe in höheren und niederen Temperaturen ziemlich gleiche Löslichkeit besitzt. Man zieht nun das Schmutzkesselchen u aus dem Kessel; das Chlornatrium setzt sich am Boden des Kessels ab, aus dem es mit einer Schaumkelle herausgezogen wird. Wenn dann ein Tropfen der Lösung auf einen kalten Körper getropft sogleich krystallinisch erstarrt, so nimmt man an, daß die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt ist. Man läßt die Flüssigkeit dann ab in große Krystallisationsbehälter, worin man sie bis zum vollständigen Erkalten ruhig stehen läßt. Die größte Menge Salpeter scheidet sich nun in Krystallen aus; die Mutterlauge vereinigt man, wenn sie noch viel salpetersaure Salze enthält, mit den Laugen im Abdampfkessel, oder man gießt sie zu den rohen starken Laugen.

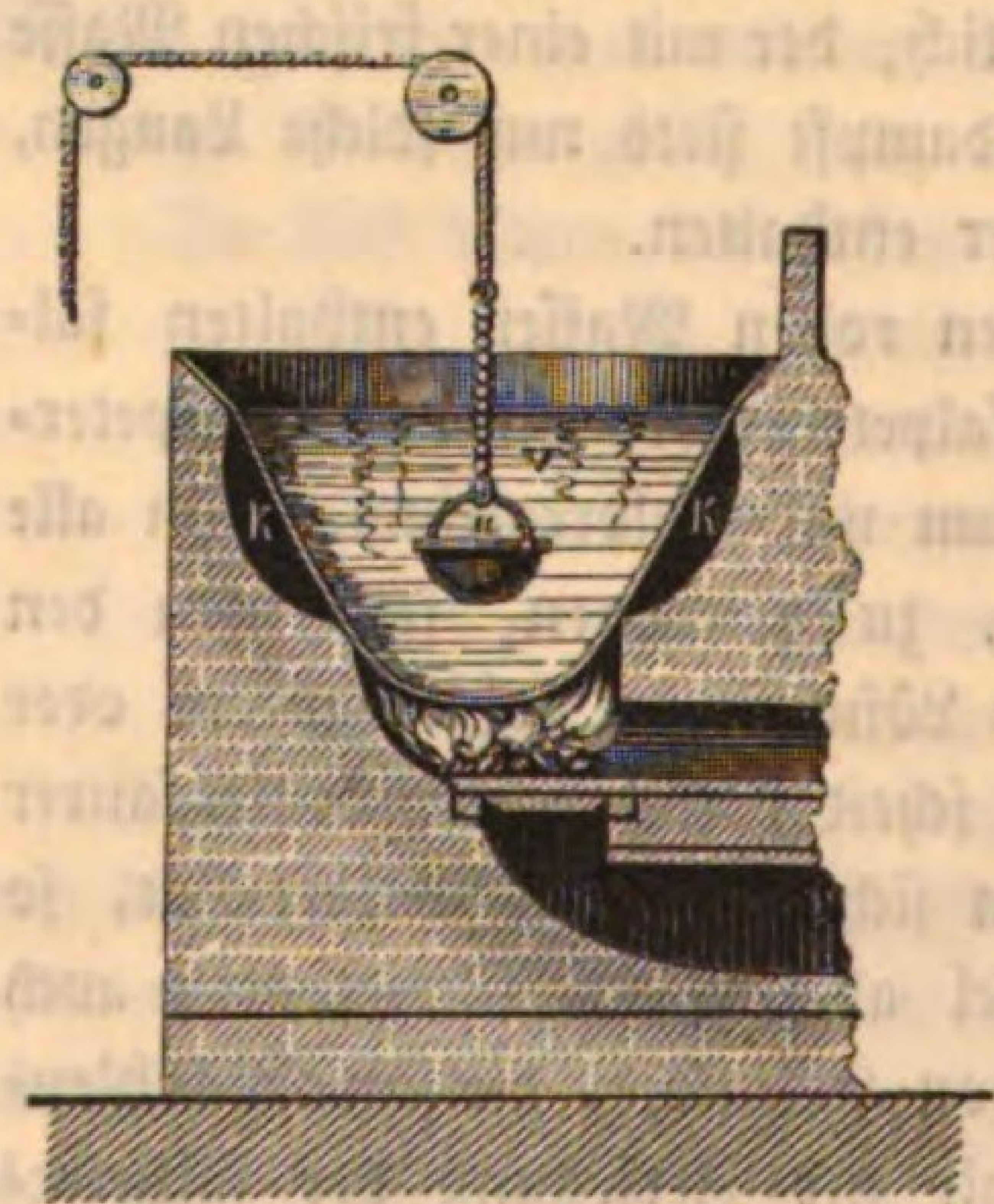


Fig. 316.

§ 449. Man findet es jetzt in den Fabriken vortheilhafter,

die salpetersauren Salze von Kalk und Magnesia durch schwefelsaures Natron zuerst in salpetersaures Natron zu verwandeln, und aus diesem mit Chlorkalium salpetersaures Kali darzustellen.

Man zerkleinert zu diesem Zwecke die salpeterhaltigen Massen in Stücke von der Größe einer Haselnuß, indem man sie zwischen gußeisernen ausgerieften Cylindern zerquetscht. Sie werden darauf nach der oben (§ 447) beschriebenen Methode ausgelaugt. Alle Laugen werden vereinigt in einem über dem Kessel angebrachten Bottich. Man setzt ihnen die nöthige Menge schwefelsaures Natron zu, um den salpetersauren Kalk zu zersetzen. Das schwefelsaure Natron kommt entweder aus den Salpetersäure-Fabriken, wo man salpetersaures Natron mit Schwefelsäure zersetzt, oder aus den Sodafabriken von der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure. In beiden Fällen enthält das gewonnene schwefelsaure Natron freie Schwefelsäure, die man durch Kalk, welchen man in den Bottich einträgt, sättigt. Es bildet sich dort ein bedeutender Absatz von Gyps, nach dessen Abscheidung die helle Lauge in den Kessel gebracht wird; die auf dem Boden des Bottichs zurückbleibenden Absätze fügt man zu den salpeterhaltigen Rohstoffen und laugt sie auch mit ihnen aus.

Die Lauge wird im Kessel rasch zum Sieden gebracht und der dabei reichlich entstehende Schaum abgeschöpft und zweckmäßig abtropfen gelassen.

Wenn die Lösung gehörig concentrirt ist, läßt man sie zwei Stunden lang ruhig absetzen, und darauf klar abfließen in die Krystallisationsbehälter, wo der Salpeter während des Erkaltens krystallisirt.

Der so erhaltene Salpeter heißt: roher Salpeter. Er enthält 15—25% fremde Beimengungen, vorzüglich Chlornatrium und Chlorkalium. Man scheidet diese letzteren durch das Raffiniren ab.

§ 450. Die Raffinirung des Salpeters gründet sich darauf, daß die Auflöslichkeit des Salpeters mit der Temperatur sehr rasch zunimmt, während die des Chlorkalium und des Chlornatrium gleichzeitig nur unbedeutend wächst.

Man bringt in einen großen kupfernen Kessel (Fig. 317)

600 Liter Wasser mit 1200 Kilogr. rohen Salpeter und erhitzt langsam bis zur Lösung des Salzes, worauf man dann allmählig mehr Salpeter einträgt, bis dessen Gesammtheit 3000 Kil. beträgt. Man rührt die Masse beständig um, und nimmt den Schaum ab. Das angewandte Wasser ist genügend, um in der Hitze 3000 Kil. Salpeter zu lösen, aber nicht um alle die fremden Salze zu lösen, vorzüglich das dem Salpeter beigemengte Chlornatrium. Eine große Menge des letzteren, die ungelöst am Boden des Kessels liegen bleibt, kann dann mit Rechen herausgezogen werden.

Fig. 317.

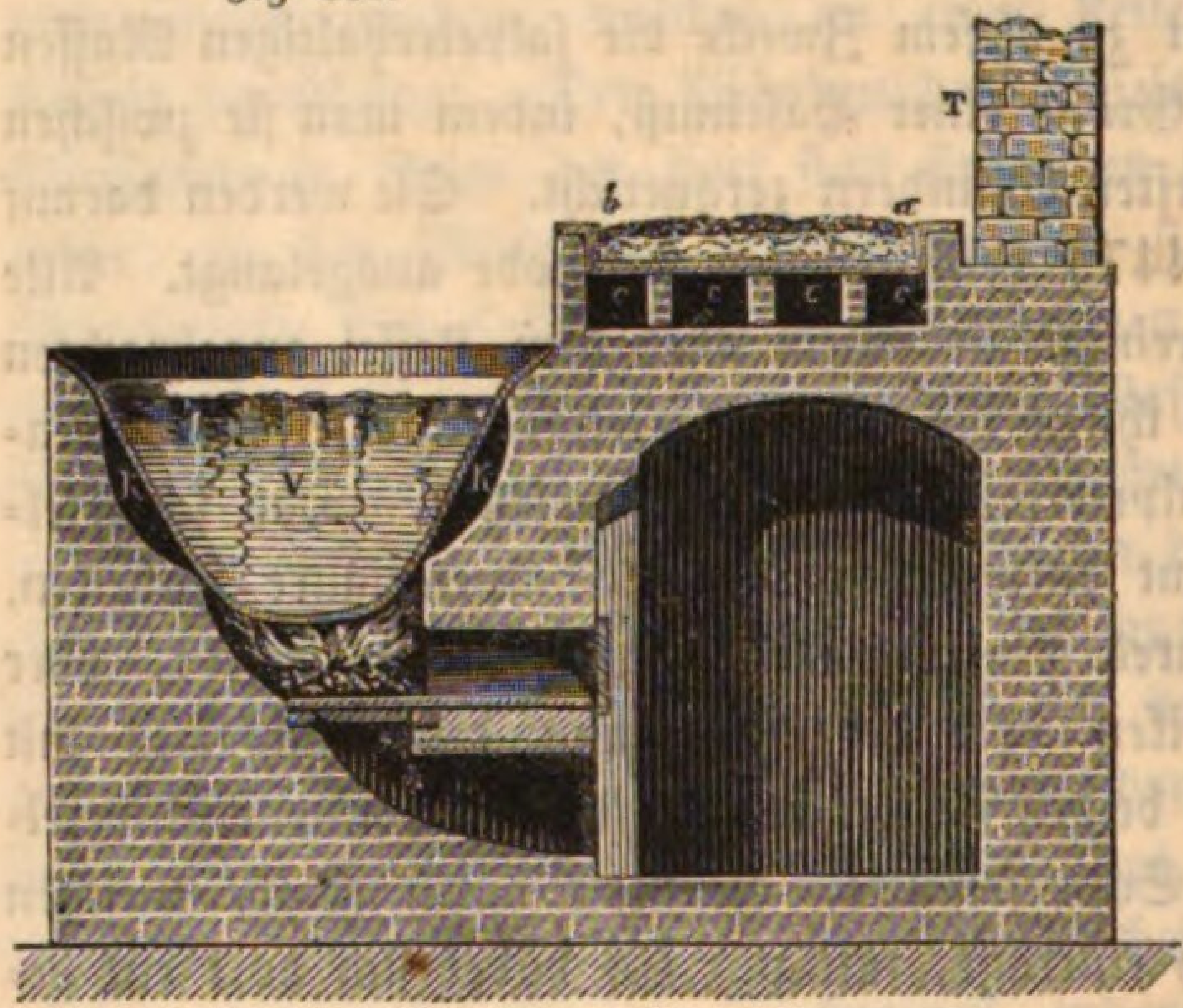
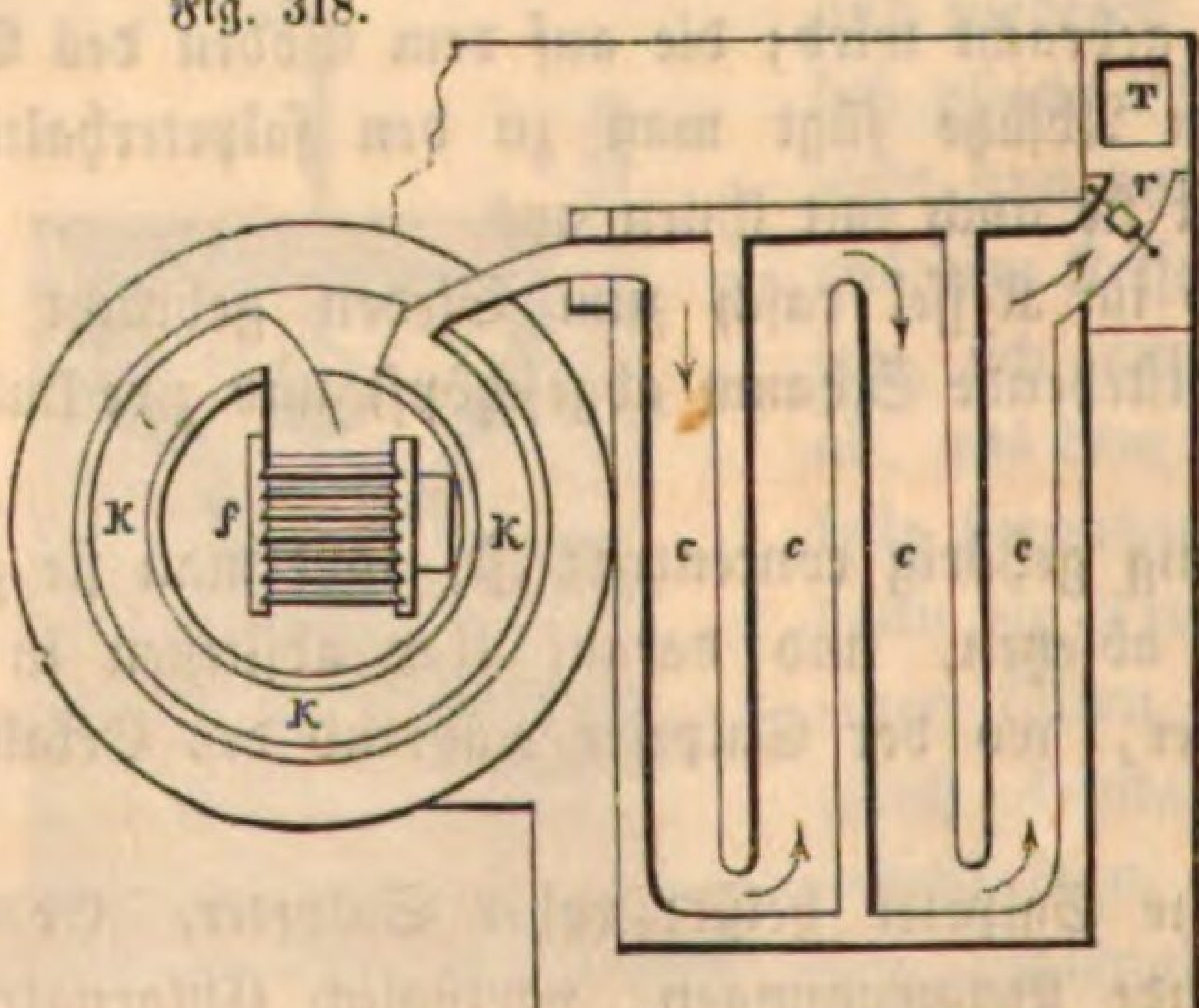


Fig. 318.



Man setzt nun in kleinen Portionen 400 Liter Wasser zu, so daß die Flüssigkeit nicht zu stark abgekühlt wird, worauf man eine Lösung von 1 Kilogr. Leim in heißem Wasser zugießt und rasch stark umrührt. Die Leimlösung mischt sich anfangs mit der Flüssigkeit, der Leim bemächtigt sich dann aber der in der Lösung enthaltenen organischen Substanzen, welche diese schleimig machen, dabei gerinnt er und wird dann als Schaum an der Oberfläche abgeschieden. Der

Schaum wird sorgfältig entfernt; wenn die Lösung noch einige Zeit im Sieden erhalten ist, so wird sie völlig klar. Man entfernt das Feuer und läßt auf etwa 90° erkalten.

Man schöpft dann die heiße Flüssigkeit vorsichtig ab in den Krystallisationsbehälter, wobei man dieselbe im Kessel so wenig als möglich zu bewegen sucht, um nicht die am Boden abgesetzten Krystalle von Kochsalz aufzurühren. Der Krystallisationsbehälter ist ein großes flaches Becken, dessen Boden aus zwei geneigten Ebenen besteht, die in der Mitte eine Rinne bilden. Fig. 319 stellt den Grundriß dieses Behälters und Fig. 320 seinen Querdurchschnitt dar.

Fig. 319.



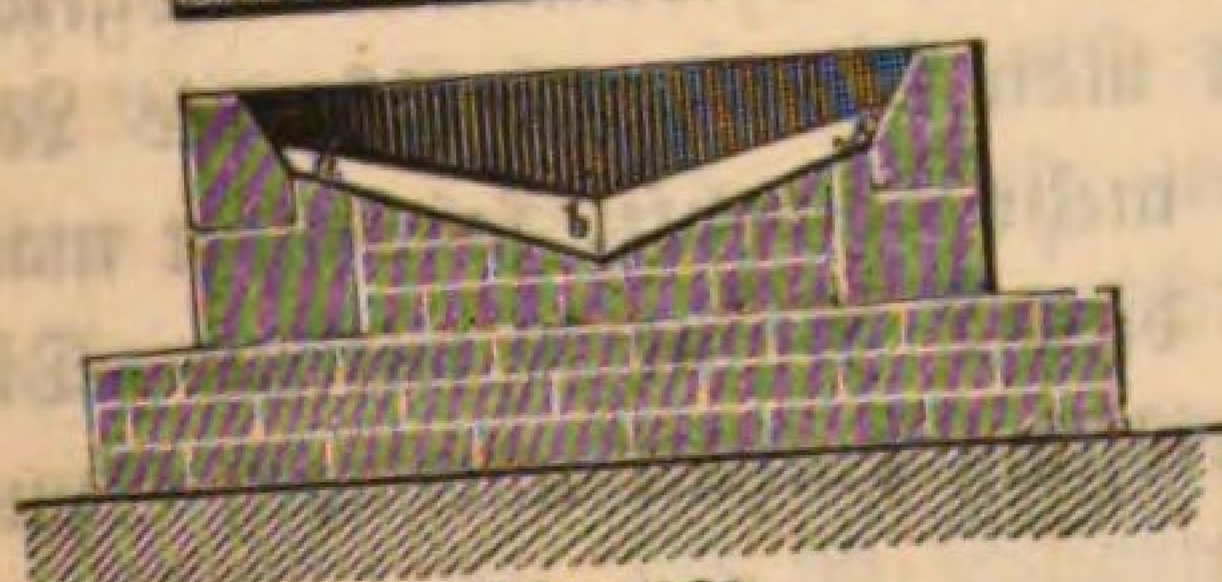


Fig. 320.

In Folge der Abkühlung beginnt nun die Krystallisation rasch. Rührte man nun die Lösung nicht um, so würden sich darin dicke aneinander liegende Salpeterkrystalle bilden, welche eine beträchtliche Menge von Mutterlauge, also auch von deren fremdartigen Salzen, zwischen einander einschließen und sehr schwer davon zu befreien sein. Stört man aber die Krystallisation durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit, so bilden sich nur sehr kleine Prismen von Salpeter, die sich nicht fest an einander setzen können und sich durch Abspülen ihrer Oberfläche leicht von aller Mutterlauge befreien lassen. Man rührt deshalb die Flüssigkeit beständig mit Harken um und schiebt damit den ausgeschiedenen Salpeter an dem Rande des Krystallisationsbehälters herum; die davon abfließenden Mutterlaugen fließen so wieder in den Kessel zurück. Sobald der aus der Flüssigkeit hervorgezogene Salpeter etwas abgetrocknet ist,

Fig. 321.



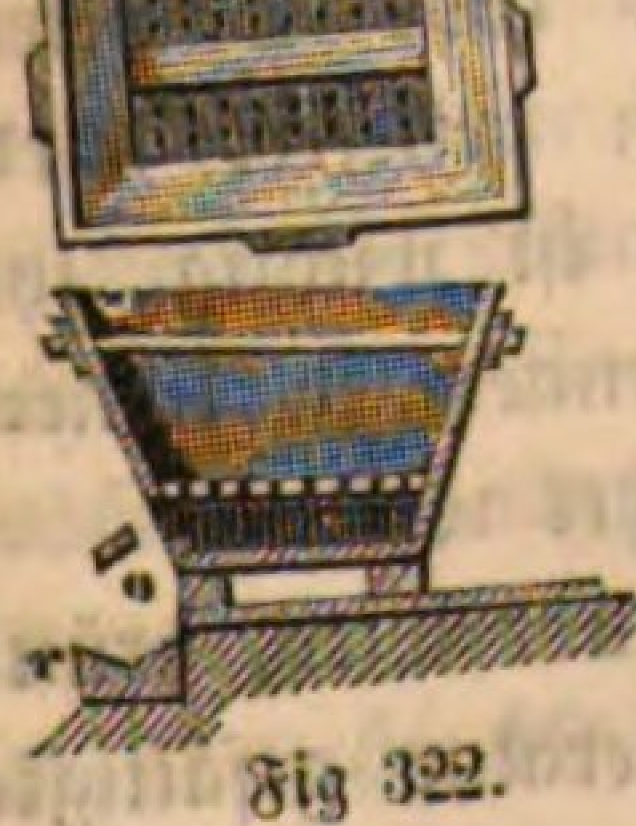


Fig 322.

nimmt man ihn fort, um Platz zu gewinnen für den neu abgeschiedenen Salpeter. Man setzt diese Arbeit fort, bis die Salpeterlösung nur noch um wenige Grade wärmer ist als die umgebende Luft, schöpft sie dann mit Schöpfkellen aus, was dadurch sehr erleichtert wird, daß man dem Krystallisationsbehälter in der Richtung seiner Länge eine geringe Neigung geben kann.

Der Salpeter wird dann in Kästen gewaschen, um ihn von anhängender Mutterlauge zu befreien. Fig. 321 zeigt einen solchen Kasten im Grundriß und Fig. 322 denselben im vertikalen Queerschnitt. Der Salpeter ruht auf dem durchlöcherten falschen Boden; in jeden Kasten bringt man soviel, daß der aufgehäufte Salpeter den oberen Rand des Kastens um 15 Centimeter überragt. Dicht über dem unteren wahren Boden des Kastens befindet sich eine Oeffnung o, die jetzt geschlossen wird. Man schüttet auf den Salpeter eine kalt gesättigte Lösung von reinem Salpeter, so daß dessen ganze Masse davon benetzt wird. Ohne daß sich hiebei noch Salpeter auflöste, werden die Chlormetalle ausgezogen. Nach einigen Stunden öffnet man bei o und läßt die Lösung abfließen; wenn davon nichts mehr abtropft, so benetzt man das Salz mit reinem Wasser, läßt dies 2 Stunden wirken. Die dann abgelassene gesättigte Salpeterlösung enthält nur noch Spuren von Chlormetallen.

Der Salpeter ist nun raffinirt und wird in den Kästen a b in Fig. 317 getrocknet. Diese Kästen werden um den Ofen herum angebracht, worauf man den rohen Salpeter raffinirt und von dem Rauche des Heerdes geheizt, der unter den Kästen in den Kanälen c, c, c (Fig. 317 und 318) circulirt. Durch öfteres Umrühren des Salzes während des Trocknens hindert man, daß es zusammen backt.

§ 451. Die Salpeterprobe. — Der rohe Salpeter, sowie er aus der Salpetersiederei zum Raffiniren geliefert wird, kann von sehr verschiedener Reinheit sein und es ist wichtig, ihn vorher zu prüfen, um seinen wirklichen Werth kennen zu lernen. Diese Prüfung kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden.

Die erste Probe, die seit langer Zeit angewandt wird, gründet sich darauf, daß eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte

Salpeterlösung bei derselben Temperatur noch Kochsalz und viele andere auflösliche Salze, aber natürlich keinen Salpeter mehr lösen kann.

Man wägt genau 400 Gr. rohen gepulverten Salpeter in einem Becherglase ab, schüttet ½ Liter Wasser darauf, welches mit reinem Salpeter bei der umgebenden Temperatur gesättigt ist. Man rührt das Ganze eine Viertelstunde lang mit einem Glasstabe um, worauf man die Flüssigkeit auf ein Filter abgießt. Man gießt dann nochmals 300 Cubikcentimeter von jener reinen Salpeterlösung auf das Salz, läßt das Ganze wieder 10 Minuten unter öfterem Umschütteln in Berührung, worauf man alles auf das Filter schüttet und den Salpeter möglichst vollständig von den Wänden des Glases zu gewinnen sucht. Wenn das Filter gut abgetropft ist, so breitet man es auf einer Lage von Fließpapier aus, und läßt so alle dem Salz anhängende Flüssigkeit möglichst vollständig in das Papier einziehen. Das Salz wird nun mit einem silbernen Spatel vom Papier rein abgenommen, wieder in das Becherglas gebracht und darin im Sandbade ausgetrocknet. Man rührt dabei das Salz mit einem Glasstabe um, bis es völlig trocken ist. Der Gewichtsverlust, den das Becherglas mit dem Salpeter bei der Wägung jetzt zeigt, ergiebt die Menge der fremden Salze, die im Salpeter enthalten waren.

Es hat sich indessen bald gezeigt, daß dies Verfahren eine bedeutende Fehlerquelle in sich schließt, wodurch zum Vortheil des Raffineurs und zum Schaden des Producenten vom Roh-Salpeter der Werth des Letzteren zu niedrig gefunden wird. Die Ursache dieses Fehlers ist, daß eine gesättigte Salpeterlösung durch Auflösung einer gewissen Menge von Kochsalz die Fähigkeit erlangt, dann eine neue Menge von Salpeter aufzulösen, und zwar um so mehr, je mehr Kochsalz in der Lösung ist (§ 371). Also steigt die Größe des Irrthums bei der obigen Salpeterprobe in gleichem Verhältnisse wie der Gehalt des Rohsalpeters an Kochsalz wächst. So wurden dann direkte Bestimmungen der Fehlergröße für die einzelnen besonderen Fälle durch Versuche nothwendig. Man löste in einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter nach einander 5, 10, 15 und 20 Procent Kochsalz auf und bestimmte,

wie viel Salpeter unter diesen verschiedenen Umständen aufgelöst werden kann. Danach hat sich folgende Tabelle aufstellen lassen:

Menge der angewandten Salpeter-Lösung.	Menge des zugesetzten Kochsalzes.	Salpeter mittelst Kochsalz gelöst.	Salpeter ursprünglich gelöst.	Totalmenge des gelösten Salpeters.
100 Gr.	5 Gr	0,746 Gr.	21,63 Gr.	22,376 Gr.
100 „	10 „	1,267 „	21,63 „	22,897 „
100 „	15 „	1,658 „	21,63 „	23,288 „
100 „	20 „	1,827 „	21,63 „	23,457 „
100 „	25 „	2,583 „	21,63 „	24,213 „
100 „	26,85 „	3,220 „	21,63 „	24,850 „

Diese Bestimmungen gelten nur für eine Temperatur von 18°; bei anderen Temperaturen würden sich ganz andere Werthe ergeben.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß man bei der Probe eines Salpeters, welcher 20 Procent Kochsalz enthält, wenn man 400 Gramm dieses Salpeters mit 400 Cubikcentimeter gesättigter Salpeterlösung behandelt, etwa 2 Procent vom Salpeter mit auflöst und also den Werth des Salpeters um $^2/_{100}$ zu niedrig findet. Aus dem Gewichtsverluste, welchen der Rohsalpeter bei der Probe erleidet, läßt sich demnach mit hinreichender Genauigkeit die nöthige Correction für den direkt gefundenen Werth berechnen.

Es ist hier indessen zu beachten, daß diese Berechnung der Correction nur dann zulässig ist, wenn der Salpeter nur mit Chlornatrium verunreinigt ist. Nun enthält aber der Rohsalpeter oft beträchtliche Mengen von Chlorkalium; dies ist stets da der Fall, wenn man die Laugen mit Asche behandelt hat oder ihnen kalireiche Rückstände von verschiedenen chemischen Arbeiten zugesetzt hat. In diesem Falle wird das Resultat der Probe ebenfalls unrichtig, aber der Fehler fällt dann auf die entgegengesetzte Seite, d. h. zum Vortheil des Producenten auf Kosten des Raffineurs. Läßt man eine gesättigte Lösung von reinem Salpeter mit Chlor-

kalium digeriren, so wird dies letztere Salz aufgelöst, doch gleichzeitig eine entsprechende Menge von Salpeter aus der Lösung abgesetzt (§ 371). Es folgt daraus eine zu hohe Schätzung des Salpeters nach der Probe, weil man den aus der gesättigten Salpeterlösung durch Zusatz von Chlorkalium abgeschiedenen Salpeter mitrechnet.

Die folgende Tabelle giebt die Fehler an, die man bei der Probe eines Rohsalpeters macht, welcher 70 Procent Salpeter und 30 Procent eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium in verschiedenen Verhältnissen enthält.

Kochsalz.	Chlorkalium.	Salpeter.	Abnahme.	Fehler.
0	30	70	17,8	— 12,2
10	20	70	23,6	— 6,4
20	10	70	28,1	— 1,9
30	0	70	36,85	+ 6,5

Die Probe eines Rohsalpeters, der von Kochsalz frei ist, aber 30 Procent Chlorkalium neben 70% reinen Salpeter enthält, wird also 82,2% reinen Salpeter angeben, wäre er dagegen frei von Chlorkalium und enthielte er neben 70% reinem Salpeter 30% Kochsalz, so würde die Probe den Gehalt des Rohsalpeters an reinem Salpeter zu 63,5% angeben.

Es ergiebt sich hieraus, wie mangelhaft diese Methode ist und deshalb nur mit der größten Vorsicht angewandt werden darf.

§ 452. Das zweite Probirverfahren ist von diesen Fehlerquellen frei. Es gründet sich auf den Umstand, daß beim Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Kali und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Kohle das salpetersaure Kali in kohlensaures Kali verwandelt wird, was stark alkalisch reagirt, während die Chlormetalle dabei nicht verändert werden und also ihre Neutralität gegen Reaktionsfarben beibehalten. Gesetzt, man habe 5 Gr. Rohsalpeter mit Kohle gemengt und gehörig erhitzt, das Produkt sei im Wasser aufgenommen, filtrirt und mit soviel Wasser versetzt, daß das Gesammtvolum der Lösung 50 Cubikcentimeter

beträgt. Man unterwirft die Lösung nun der alkalimetrischen Probe; aus ihrem gefundenen Gehalte an Kali läßt sich dann leicht die Menge des reinen Salpeters in 5 Gr. Rohhsalpeter berechnen.

Allerdings erfordert diese Probe besondere Vorsichtsmaßregeln bei ihrer Ausführung. Würde man ein Gemenge von Salpeter und Kohle ohne Weiteres erhitzen, so würde in Folge der heftigen Zersetzung ein Theil der Masse aus dem Tiegel geschleudert werden. Man mengt das Gemisch deshalb mit seinem 3—4fachen Gewichte einer Substanz, die nur dazu dient, die heftige Wirkung der Verbrennung der Kohle zu mäßigen. Man verfährt gewöhnlich folgender Maßen: Man wägt sehr genau 20 Gr. Rohsalpeter ab, mengt ihn mit 5 Gr. Kohle und etwa 80 Gr. Kochsalz. Dies Gemenge trägt man in kleinen Portionen in einen rothglühenden eisernen Tiegel ein, wo dann die Zersetzung ruhig und ohne Verlust vor sich geht. Ist dann alles eingetragen, zersetzt und erkaltet, so löst man die Masse in Wasser auf, filtrirt die Lösung und setzt ihr soviel Wasser zu, daß ihr Totalvolum 200 Cubikcentimeter beträgt. Die Lösung wird dann alkalimetrisch probirt.

Dies Verfahren zur Analyse des Rohsalpeters stößt indessen auf ein bedeutendes Hinderniß, sobald der Salpeter salpetersaures Natron enthält; denn man würde dieses letztere bei dieser Probe als salpetersaures Kali mit in Rechnung bringen.

Auch ein Gehalt an schwefelsauren Salzen im Rohsalpeter macht dies Verfahren ungenau; denn diese würden sich beim Erhitzen mit der nicht verbrannten Kohle in Schwefelmetalle verwandeln, die eine alkalische Reaktion besitzen. Der Geruch von Schwefelwasserstoff, der sich dann bei der Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure entwickelt, wird vor dieser Fehlerquelle warnen.

Wir werden später noch ein anderes Verfahren angeben, wonach sich die Menge des salpetersauren Kali mit noch größerer Genauigkeit bestimmen läßt.

Schwefelsaures Kali.

§ 453. Kali und Schwefelsäure bilden mit einander zwei krystallisirbare Verbindungen. Eine Lösung von Kali oder von kohlensaurem Kali giebt nach dem Sättigen mit Schwefelsäure beim Abdampfen wasserfreie Krystalle von schwefelsaurem Kali ($KO + SO^3$). Diese Krystalle zeichnen sich unter allen löslichen Salzen durch ihre große Härte aus; sie verknistern beim Erhitzen und schmelzen bei Rothglühhitze unzersetzt.

100 Th. Wasser von	0°	lösen	8,5	Th. schwefelsaures Kali
"	10	"	10,2	"
"	25	"	12,7	"
"	50	"	16,8	"
"	100	"	25,3	"

Hiernach wächst also die Löslichkeit desselben proportional der Temperatur; in anderen Worten, sie wird durch eine gerade Linie dargestellt (Vergl. die Tafel zu § 367). In starkem Weingeist ist das schwefelsaure Kali unlöslich.

Löst man jenes neutrale schwefelsaure Kali in überschüssiger Schwefelsäure auf, so erhält man beim Abdampfen der Lösung ein krystallisirtes Salz, welches man gewöhnlich doppelt schwefelsaures Kali nennt, was indessen richtiger ein Doppelsatz von Schwefelsäure mit Kali und Wasser genannt wird; seine Formel ist: $(KO + SO^3) + (HO + SO^3)$. Auf 200° erhitzt schmilzt es ohne sich zu zersetzen und ohne Wasser zu verlieren. Stärker erhitzt giebt es Schwefelsäurehydrat ($HO + SO^3$) ab und es bleibt einfach schwefelsaures Kali ($KO + SO^3$) zurück. Starker Weingeist vermag schon dem Doppelsalze das Schwefelsäurehydrat zu entziehen und das neutrale Salz ($KO + SO^3$) abzuscheiden.

Schwefelsaures Kali und Schwefelsäurehydrat können sich noch in anderen Verhältnissen verbinden. Versetzt man das neutrale Salz mit halb soviel Schwefelsäure, als im neutralen Salze schon enthalten ist, so erhält man beim Abdampfen ein krystallisirtes Salz, welches die Formel hat:

$$4(KO + SO^3) + (HO + SO^3).$$

Durch Behandlung mit wenig Wasser wird dies Salz in zurückbleibendes neutrales schwefelsaures Kali und in das sich lösende schwefelsaure Doppelsalz $(KO + SO^3) + (HO + SO^3)$ zerlegt:

$$4\,(KO + SO^3) + (HO + SO^3) = 3\,(KO + SO^3)$$
$$+ [(KO + SO^3) + (HO + SO^3)].$$

Chlorsaures Kali.

§ 454. Das chlorsaure Kali $(KO + ClO^5)$ ist ein wasserfreies Salz, welches meistens in dünnen Blättchen krystallisirt, wenn man nicht durch langsamere Abscheidung des Salzes der Ausbildung von Krystallen mehr Zeit läßt. Seine Löslichkeit wächst mit der Temperatur bedeutend:

100 Th. Wasser von	0°	lösen	3,33	Th. chlorsaures Kali.	
„	13,32	„	5,60	„	
„	15,37	„	6,03	„	
„	24,43	„	8,44	„	
„	35,02	„	12,05	„	
„	49,08	„	18,96	„	
„	74,89	„	35,40	„	
„	104,78	„	60,24	„	

Die Löslichkeit dieses Salzes wächst also bei zunehmender Temperatur sehr rasch und wird durch eine Curve dargestellt, die ihren Scheitel der Achse der Temperatur zukehrt (Vergl. die obige Tafel, § 367).

In starkem Weingeist ist das chlorsaure Kali nicht merklich löslich.

Beim Erhitzen bis auf etwa 400° schmilzt es; stärker erhitzt giebt es allmählig seinen Sauerstoff vollständig ab und wird dann zu Chlorkalium reducirt. Auf eine glühende Kohle gestreut verpufft es heftig. Dies Salz gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bildet mit den meisten brennbaren Körpern Gemenge, die durch Erhitzen, oder oft schon durch einen Stoß oder durch Reiben, unter heftiger Explosion verbrennen, so z. B.

verpufft ein Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali sehr heftig, wenn man auf dasselbe mit dem Hammer schlägt. Man muß diese Gemenge deshalb nur in kleinen Portionen und mit großer Vorsicht machen, weil sonst leicht bedeutende Unglücksfälle dadurch veranlaßt werden könnten.

Die mit chlorsaurem Kali bereiteten verpuffenden Gemenge wirken mit viel größerer Kraft als die entsprechenden mit Salpeter bereiteten Gemenge. Man versuchte deshalb seine Anwendung zur Bereitung eines kräftigeren Schießpulvers für grobe Geschütze; indessen zeigte sich ein solches Schießpulver nicht brauchbar, theils weil die Geschütze der Heftigkeit der Explosion nicht zu widerstehen vermochten, theils weil die Bereitung und Aufbewahrung des Pulvers mit der größten Gefahr verbunden ist; in Folge mehrerer Unglücksfälle mußte man demselben ganz entsagen.

Man hat sich auch eines Gemenges von chlorsaurem Kali mit Schwefel zur Bereitung von Zündhütchen bedient, wozu man indessen jetzt vorzugsweise eine andere Substanz, das Knallquecksilber, anwendet.

Läßt man einen Tropfen Schwefelsäure auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Schwefel fallen, so entzündet sich der Schwefel. Auf dies Verhalten gründet sich die Bereitung jener Feuerzeuge, die jetzt durch die Phosphorstreichzündhölzer (§ 208) fast ganz verdrängt sind.

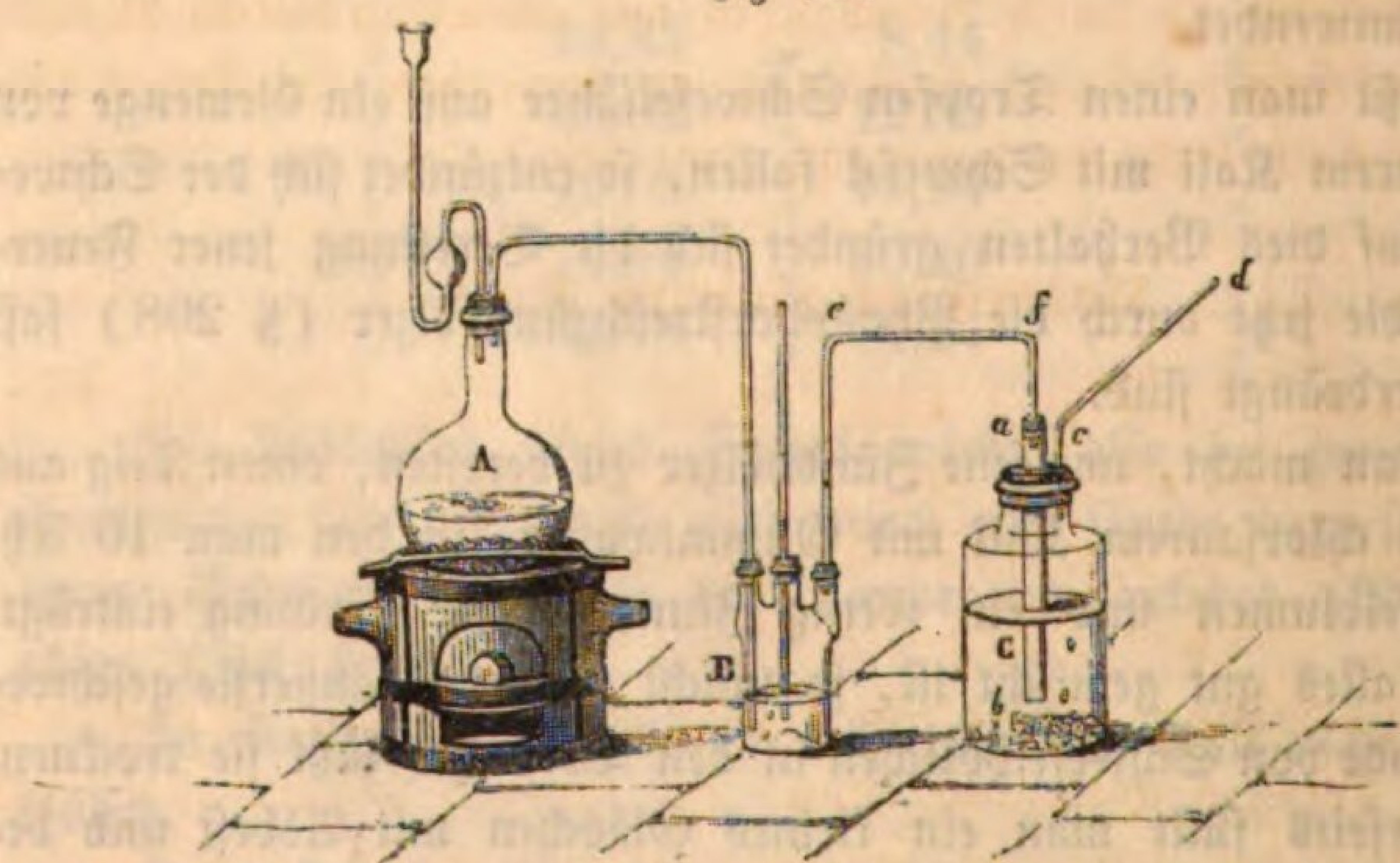
Man macht, um jene Zündhölzer zu bereiten, einen Teig aus 30 Th. chlorsaurem Kali mit Gummiwasser, in den man 10 Th. Schwefelblumen und ein wenig Zinnober zur Färbung einträgt. Wenn alles gut gemischt ist, so taucht man das äußerste geschwefelte Ende von Schwefelhölzchen in den Brei und läßt sie trocknen. Andererseits füllt man ein kleines Gläschen mit Asbest und benetzt denselben mit concentrirter Schwefelsäure. Taucht man dann das Zündholz in das Gläschen, so wird die Zündmasse von Schwefel und chlorsaurem Kali von concentrirter Schwefelsäure benetzt; sie entzündet sich, wodurch dann auch der Schwefel und endlich das Holz anbrennt. Um die Schwefelsäure concentrirt und wirksam zu erhalten, müssen die Gläschen stets wohl verschlossen aufbewahrt werden.

§ 455. Man bereitet das chlorsaure Kali, indem man eine concentrirte Kalilösung mit Chlorgas sättigt; dabei gehen 6 Aeq. Kali mit 6 Aeq. Chlor in die Zersetzung ein:

$$6KO + 6Cl = 5KCl + (KO + ClO^5).$$

Da das chlorsaure Kali in der Kälte viel schwerer löslich ist, als das Chlorkalium, so scheidet es sich in farblosen Krystallschuppen ab, während das entstandene Chlorkalium in Auflösung bleibt. Will man diese Arbeit etwas im Großen ausführen, so muß der Apparat dazu eigens eingerichtet werden. Das Rohr, welches das Chlorgas in die Kalilösung leitet, kann nämlich, wenn es eng ist, leicht durch das sich ausscheidende chlorsaure Kali verstopft werden. Es muß deshalb sehr weit genommen werden, oder wenigstens muß es mit einem erweiterten Stücke in die Flüssigkeit münden. Zweckmäßiger richtet man aber den Apparat ein, wie es Fig. 323 zeigt. Im Kolben A wird das Chlor entwickelt,

Fig. 323.



dann in der dreihalsigen Flasche B, die etwas Wasser enthält, gewaschen. Die Flasche C enthält eine Auflösung von Kali oder, weil es billiger ist, von kohlensaurem Kali. Im Kork der Flasche C sind zwei Glasröhren befestigt, ein enges Rohr c d, welches dem überschüssig durchgehenden Gase einen Ausweg gestattet, und ein gerades weites Rohr a b, 15 Millimeter weit, welches bis fast

auf den Boden der Flasche C hinabreicht, während in seiner oberen Oeffnung a mittelst eines Korks das Rohr e f befestigt ist, welches das Chlorgas aus der Waschflasche B in die Flasche C leitet. Sollte sich dann die Mündung b des weiten Rohrs verstopfen, so läßt sich dieselbe leicht wieder öffnen, indem man einen Glasstab durch die Oeffnung a einführt.

Während der ersten Hälfte der Arbeit bildet sich doppeltkohlensaures Kali, Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und sehr wenig chlorsaures Kali. Die größte Menge des Chlorkalium setzt sich in Krystallen ab. Man unterbricht dann ganz zweckmäßig die Arbeit, damit sich das Chlorkalium möglichst vollständig abscheiden kann. Die überstehende klare Flüssigkeit wird abgegossen und dann von Neuem mit Chlor behandelt, bis sie vollständig damit gesättigt ist. Der dabei gebildete krystallinische Absatz mehrt sich während des Erkaltens der Flüssigkeit noch bedeutend. Aus den Mutterlaugen erhält man beim Abdampfen noch mehr chlorsaures Salz. Das so erhaltene Salz enthält stets Chlorkalium beigemengt, was man größtentheils durch Auswaschen mit ein wenig kaltem Wasser entfernen kann. Durch Auflösung in kochendem Wasser erhält man es beim Erkalten dann fast ganz rein.

Unterchlorigsaures Kali.

§ 456. Leitet man Chlor durch eine kalte verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali, so erhält man eine Lösung von Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali:

$$2KO + 2Cl = KCl + (KO + ClO).$$

Diese Lösung zerstört sehr kräftig Pflanzenfarben, so daß man sie zum Bleichen anwenden kann; im Großen bedient man sich dazu lieber des billigeren unterchlorigsauren Kalks. Im Handel nennt man diese Lösung: Javellische Lauge (eau de Javelle), weil sie zuerst in Javelle bei Paris bereitet wurde.

Oxalsaures Kali.

§ 457. Oxalsäure und Kali verbinden sich mit einander in drei verschiedenen Verhältnissen. Neutralisirt man eine Lösung der

Säure mit einer Kalilösung, so erhält man beim Verdunsten ein krystallisirtes neutrales Salz, dessen Formel ist: $KO + C^2O^3 + HO$. Es ist in 3 Th. kaltem Wasser löslich.

Versetzt man eine Lösung des neutralen Salzes mit Oxalsäure, so erhält man doppeltoxalsaures Kali; es entspricht der Formel: $[(KO + C^2O^3) + (HO + C^2O^3) + 2HO]$; demnach läßt es sich betrachten wie ein Doppelsalz aus neutralem oxalsaurem Kali und oxalsaurem Wasser oder Einfach-Oxalsäure-Hydrat. Dies Salz erfordert zur Lösung 6 Th. siedendes und 40 Th. kaltes Wasser, so daß es leicht vom neutralen Salze durch Krystallisation zu trennen ist. Das doppeltoxalsaure Kali findet sich im Safte zahlreicher Pflanzen; der Sauerklee verdankt ihm größtentheils seine Säure; auch wird eine große Menge dieses Salzes aus solchen Pflanzensäften bereitet, woher es im Handel den Namen Kleesalz führt. Man benutzt dies Salz, um aus Leinen Tintenflecke und hauptsächlich Rostflecke fortzunehmen. Das Eisenoxyd verbindet sich in diesem Falle mit einem Theile der Oxalsäure und bildet ein lösliches oxalsaures Doppelsalz.

Löst man das doppeltoxalsaure Kali unter Zusatz von noch eben soviel Oxalsäure, als es bereits enthält, in möglichst wenig kochendem Wasser auf, so setzt sich beim Erkalten vierfach-oxalsaures Kali ab; seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $KO + 4C^2O^3 + 7HO$. Es ist wahrscheinlich zu betrachten, als ein oxalsaures Doppelsalz, gebildet aus 1 Aeq. neutralem oxalsaurem Kali $KO + C^2O^3$ und 3 Aeq. Einfach-Oxalsäurehydrat, dann wäre die Formel des Salzes folgende:

$$(KO + C^2O^3) + 3(HO + C^2O^3) + 4HO.$$

Verbindungen von Kalium mit Schwefel.

§ 458. Man kennt fünf feste Verbindungen von Kalium mit Schwefel. Diese Sulfurete sind folgende:

Kaliummonosulfuret KS, entspricht dem Monoxyde KO,
„ -bisulfuret KS^2

Kaliumtrisulfuret KS^3, entspricht dem Superoxyde KO_3,
" -quadrisulfuret KS^4,
" -pentasulfuret KS^5,

Kaliummonosulfuret, KS, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit Kohle:

$$(KO + SO^3) + 4C = KS + 4CO.$$

Man erhält dann das Schwefelmetall als eine geschmolzene röthliche Masse. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Kali und 1 Th. Kienruß, so erhält man ein sehr fein zertheiltes Schwefelkalium, dessen feinste Theilchen sich nicht vereinigen können, weil sie durch die Kohlentheilchen, die damit innig gemengt sind, auseinander gehalten werden. In dieser Form ist das Schwefelkalium so leicht entzündlich, daß es sich, sobald es an die Luft kommt, sogleich entzündet. Man nennt es deshalb Pyrophor.

Das so erhaltene Kaliummonosulfuret ist niemals ganz rein. Es enthält stets eine kleine Menge von Polysulfuret, dessen Anwesenheit leicht nachzuweisen ist; schüttet man nämlich eine Säure im Ueberschusse in die Auflösung, so entsteht immer ein schwacher Absatz von Schwefel, was bei reinem Monosulfuret nicht statt finden dürfte (§ 394).

Die beste Bereitungsart des Kaliummonosulfurets ist folgende: Man nimmt eine Lösung von Kali, theilt dieselbe in zwei gleiche Theile; den einen Theil sättigt man mit Schwefelwasserstoff vollständig, worauf man die andere Hälfte des Kali hinzusetzt. Zuerst wird die eine Hälfte durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) in ein Schwefelsalz, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, KS + HS, verwandelt; setzt man diesem wieder die andere Hälfte Kali hinzu, so entsteht aus dem Schwefelsalze und dem letzten Kali nur Wasser und Kaliummonosulfuret:

$$(KS + HS) + (KO + HO) = 2KS + 2HO.$$

Beim Verdampfen der Flüssigkeit erstarrt dies Schwefelkalium zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Mit Hülfe des Kaliummonosulfuretes kann man leicht die

anderen Schwefelungsstufen des Kalium bereiten, indem man 1 Aeq. Monosulfuret mit 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Schwefel erhitzt. Am leichtesten erhält man das Pentasulfuret, KS^5, indem man das Monosulfuret mit überschüssigem Schwefel erhitzt, und dabei die Temperatur hoch genug hält, um den überschüssigen Schwefel zu verjagen. Dabei darf die Masse aber nicht zum lebhaften Rothglühen kommen, weil sonst auch das Pentasulfuret, unter Verlust von Schwefel in Trisulfuret verwandelt wird. Beim Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Kali mit Schwefel beginnt die Einwirkung, sobald die Temperatur den Schmelzpunkt des Schwefels erreicht hat, wo dann eine Entwickelung von Kohlensäure anfängt. Ist dann überschüssiger Schwefel vorhanden und steigert man die Temperatur nicht über 250°, so bildet sich Pentasulfuret und unterschwefligsaures Kali, gemengt mit überschüssigem Schwefel:

$$(3KO + 12S = 2KS^5 + KO + S^2O^2.)$$

Steigert man dann die Temperatur bis zum Rothglühen, so wird das unterschwefligsaure Salz zerstört, der überschüssige Schwefel verjagt, und der Rückstand besteht aus Kaliumpentasulfuret nebst schwefelsaurem Kali:

$$12(KO + S^2O^2) = 9(KO + SO^3) + 3KS^5.$$

Das gebildete Pentasulfuret kann man dann vom schwefelsauren Kali durch Ausziehen mit Alkohol trennen, worin letzteres Salz unlöslich ist.

Wenn man dem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel Kohle zusetzt, so erhält man aus ihm, wenn man es bis zum Rothglühen erhitzt, nur Kaliumpentasulfuret.

Auf nassem Wege erhält man dies Produkt, indem man eine Auflösung von Aetzkali mit überschüssigem Schwefel sieden läßt. Die so gewonnene dunkelgelbe Flüssigkeit enthält Kaliumpentasulfuret nebst unterschwefligsaurem Kali.

Das auf die eine, wie auf die andere Art erhaltene Kaliumpentasulfuret, führt den Namen Schwefelleber; es wird in der Medicin, vorzüglich gegen Hautkrankheiten, angewandt.

Schwefelsalze, durch Verbindung des Kaliummonosulfurets mit Sulfiden gebildet.

§ 459. Das Kaliummonosulfuret verbindet sich als Basis mit vielen Sulfiden zu wirklichen Salzen, von denen jedoch die meisten noch nicht näher untersucht sind. Zu den wichtigeren gehören die beiden Salze, worin Wasserstoffsulfid und Kohlensulfid als Säuren auftreten:

Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat erhält man durch Sättigung von Kalilauge mit Wasserstoffsulfidgas. Beim Concentriren erhält man ein krystallisirtes Schwefelsalz, welches der Formel ($KS + HS^2$) entspricht; es läßt sich also betrachten, als eine dem Kalihydrate ($KO + HO$) analoge Verbindung, worin aller Sauerstoff durch eine entsprechende Menge von Schwefel ersetzt ist.

Kohlensulfid-Schwefelkalium oder Kaliumsulfocarbonat wird beim Vermischen einer alkoholischen Kalilösung mit Kohlensulfid als ein orangegelber krystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel ($KS + CS^2$) entspricht; also auch der Formel des kohlensauren Kali ($KO + CO^2$), wenn man allen Sauerstoff durch seine aequivalente Menge von Schwefel ersetzt denkt. Das Salz kann aus Wasser oder siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Verbindung des Kalium mit Chlor.

§ 460. Man kennt nur eine einzige Verbindung von Kalium mit Chlor; man erhält sie beim Sättigen einer Lösung von Kali oder von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen erhält man das Chlorkalium KCl wasserfrei in Würfeln krystallisirt. Es hat eine Dichtigkeit von ungefähr 1,84. Es schmilzt beim Rothglühen unzersetzt; bei höherer Temperatur ist es sehr merkbar flüchtig.

In Frankreich gewinnt man viel Chlorkalium aus der Varec-Soda. Varecs nennt man an den Küsten der Normandie und der Bretagne verschiedene Pflanzen, die an vom Meere bedeckten

Felsen wachsen. Man sammelt dieselben, wenn sie vom Meere losgerissen und an den Strand geworfen werden. Man läßt sie trocknen und äschert sie dann ein in kleinen Gruben im Boden. So erhält man eine hal geschmolzene Asche, die Varec=Soda genannt wird. Man laugt sie warm aus und gewinnt so durch nach einander folgende Krystallisationen die verschiedenen darin enthaltenen Salze, wovon das Chlorkalium bis an 30 Procent beträgt.

Als Nebenprodukt erhält man das Chlorkalium bei mehreren technischen Arbeiten. So z. B. gewinnt man es bei der Reinigung der rohen Pottasche, die man durch Auslaugen von Asche erhalten hat; ferner aus den Mutterlaugen von der Reinigung des Salpeters, so wie auch bei der Darstellung des chlorsauren Kali (§ 455). Die Asche der Blätter und der Stengel vom Tabak enthält ebenfalls eine bedeutende Menge von Chlorkalium. Da sich aus dem Chlorkalium durch doppelte Zersetzung leicht andere Kalisalze darstellen lassen, so ist es für die Industrie ein werthvolles Salz; es wird bei der Fabrikation des Salpeters und des Alauns angewandt.

Bei der Auflösung des Chlorkalium in Wasser findet eine beträchtliche Temperatur=Erniedrigung statt; wir werden später sehen, wie man hierauf ein Verfahren gründet, um in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die relative Menge der beiden Salze zu bestimmen.

Verbindung des Kalium mit Jod.

§ 461. Jodkalium. — Man bereitet dies Salz, indem man soviel Jod in einer concentrirten Kalilauge auflöst, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod gefärbt wird. Dabei bildet sich ein krystallinischer Absatz von jodsaurem Kali, wovon noch etwas in der Auflösung neben allem Jodkalium zurückbleibt. Will man dann nur Jodkalium gewinnen, so dampft man das Ganze zur Trockniß ein und glüht den Rückstand im Platintiegel. Dadurch wird das jodsaure Kali unter Verlust seines sämmtlichen

Sauerstoffs in Jodkalium verwandelt; dies wird dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wodurch man es in Würfeln wasserfrei krystallisirt erhält.

Auch aus den Mutterlaugen der Varecs erhält man eine beträchtliche Menge Jodkalium, nachdem die schwefelsauren Alkalien, Chlornatrium und Chlorkalium abgeschieden sind.

Verbindung des Kalium mit Cyan.

§ 462. Cyankalium. — Auf die einfachste Weise erhält man das Cyankalium durch Rothglühen des Cyaneisenkalium, $2 KCy + FeCy$, was unter dem Namen Blutlaugensalz bekannt ist. Dabei wird nur das Cyaneisen zersetzt und als eine in Wasser unlösliche Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff abgeschieden. Das Cyankalium wird aus der geschmolzenen Masse durch Wasser aufgelöst, nach dessen Verdunstung es wasserfrei in Würfeln krystallisirt erhalten wird. Wir werden später bei den Verbindungen des Eisens sehen, wie man im Großen unreines Cyankalium für die Bereitung des Blutlaugensalzes bereitet.

Unterscheidungsmerkmale der Kalisalze.

§ 463. Die alkalischen Salze unterscheiden sich von allen anderen Metallsalzen dadurch, daß ihre Lösung durch kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt wird.

Die Kalisalze lassen sich dann noch an folgenden besonderen Eigenschaften erkennen:

1° An den physikalischen Eigenschaften ihrer Salze, vorzüglich an denen des schwefelsauren Kali, was ein wasserfreies, leicht krystallisirbares Salz von einer gewissen Härte ist.

2° An der Eigenschaft, mit schwefelsaurer Thonerde ein schwerlösliches Doppelsalz, Alaun, zu bilden, der leicht in regulären Oktaëdern krystallisirt, wenn man die concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und vom Kalisalze mischt und etwas stehen läßt.

3° An der Eigenschaft, mit Weinsäure schwerlösliches zweifach weinsaures Kali zu bilden.

4° Platinchloridlösung bewirkt in Kalilösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der sich beim Versetzen der Lösung mit starkem Weingeist besser abscheidet. Bei Rothglühhitze wird diese Doppelverbindung zersetzt in metallisches Platin und in freies Chlorkalium, was sich dann mit Wasser ausziehen läßt.

5° Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit Kalisalzen einen durchsichtigen gallertartigen Niederschlag von Fluorkieselkalium, den man anfangs in der Flüssigkeit nur schwierig erkennen kann, nach einiger Zeit setzt er sich in Gestalt einer farblosen, fast durchsichtigen Gallerte ab.

Natrium.

Aequivalent: Na = 287,2.

§ 464. In der Natur findet sich das Natrium als kieselsaures Natron in mehreren Mineralien des Urgebirges. Mit Chlor verbunden, findet es sich theils als Steinsalz in Stöcken und Lagern hauptsächlich in den Schichten der Trias, theils auch aufgelöst in Wasser; so im Meerwasser und in den Salzquellen. Die am Meeresstrande gewachsenen Pflanzen absorbiren eine gewisse Menge Natronsalze, die man in der Asche jener Pflanzen (Atriplex, Salicornia, Chenopodium u. v. a.) wieder findet.

Das Natrium ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium sehr ähnlich. Es ist bei niedriger Temperatur spröde und zeigt dann einen krystallinischen Bruch. Zwischen 15—20° ist es sehr gut dehnbar, jedoch so weich, daß man es mit dem Messer leicht schneiden kann. Bei 60° läßt es sich kneten wie Wachs; bei 90° schmilzt es. Es siedet bei Rothglühhitze, bei niedrigerer Temperatur als das Kalium.

Auf einer frischen Schnittfläche zeigt das Natrium einen starken Silberglanz, der aber an der Luft in Folge einer Oxydation

des Metalls rasch verschwindet. Seine Dichte ist bei gewöhnlicher Temperatur 0,97, also größer als die des Kalium. Es muß unter Steinöl aufbewahrt werden.

Wasser wird vom Natrium schon bei den niedrigsten Temperaturen zersetzt. Wirft man ein Stückchen des Metalles auf Wasser, so schmilzt es in Folge der bei der Orydation entwickelten Hitze zu einer glänzenden Kugel, die dann auf der Flüssigkeit umhertreibt, ohne sich aber dabei, wie das Kalium zu entzünden. Sobald man aber diese Bewegung der Kugel hindert, bei der viel Wärme verloren geht, so erhöht sich die Temperatur bald hinlänglich, um die Entzündung des entwickelten Wasserstoffgases zu bewirken. Diese Entzündung tritt auch ein, wenn man ein Stück Natrium auf Wasser wirft, was man durch etwas Gummi oder Stärke verdickt hat. Die Flüssigkeit wird dabei in allen Fällen stark alkalisch durch das bei der Verbrennung entstandene Hydrat des Natriumorydes, gewöhnlich Natron oder Soda genannt, was sich im Wasser löst.

§ 465. Zur Darstellung des Natrium befolgt man analoge Methoden, wie zu der des Kalium. Zuerst erhielt man es nur in sehr kleinen Mengen durch Zersetzung des Natrons mittelst der Säule (§ 427). Später reducirte man das Natronhydrat durch weißglühendes Eisen (§ 428). Jetzt erhält man es durch Zersetzung des mit Kohle gemengten kohlensauren Natron in einem Gefäße aus Schmiedeeisen bei sehr hoher Temperatur, wobei man ganz so zu verfahren hat, wie beim Kalium (§ 429) angegeben ist. Um ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natron mit Kohle zu erhalten, löst man das Salz in möglichst wenig heißem Wasser auf, setzt ihm etwa ⅙ seines Gewichts Kohlenpulver zu. Hat man so einen recht gleichförmigen Teig erhalten, so läßt man das Gemenge trocknen; um es dann noch recht locker zu machen, setzt man noch eine gewisse Menge Holzkohle in kleinen Stückchen zu. Dies wird dann aus einer schmiedeeisernen Flasche destillirt. Wegen der größeren Flüchtigkeit des Natrium ist seine Bereitung leichter, als die des Kalium.

Verbindungen des Natrium mit Sauerstoff.

§ 466. Natrium und Sauerstoff können sich mit einander zu zwei verschiedenen Körpern, entsprechend den beiden Oxyden des Kalium, verbinden; man stellt sie auf dieselbe Weise dar.

Natrium, in trocknem Sauerstoffgase erhitzt, entzündet sich und verbrennt zu Superoxyd NaO^2. Erhitzt man dies Superoxyd mit doppelt soviel Natrium als es bereits enthält, so erhält man das wasserfreie Natriumoxyd, NaO. Oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Wassers, so bildet sich zwar auch das Natrium-Monoxyd, NaO, aber dieses verbindet sich dann sogleich mit Wasser und bildet ein Hydrat, woraus sich durch bloßes Erhitzen das Wasser nicht austreiben läßt.

Die Zusammensetzung des Natriumoxydes ergiebt sich aus der Analyse des Chlornatrium, ebenso wie wir dieses beim Kaliumprotoxyde ausgeführt haben. Man hat so gefunden, daß es enthält:

Natrium	74,17
Sauerstoff. . .	25,83
	100,00;

das Aequivalent des Natrium ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$25{,}83 : 74{,}17 = 100 : x, \text{ also } x = 287{,}2.$$

Die Natronsalze.

§ 467. Nur das Monoxyd des Natrium, das Natron, NaO, kann sich als Basis mit Säuren zu Salzen verbinden; das Superoxyd ist nicht dazu fähig. Viele Natronsalze haben für uns wegen ihrer Anwendungen hohe Wichtigkeit.

Natronhydrat.

§ 468. Diese Verbindung entsteht, wenn sich Natrium in Berührung mit Wasser oxydirt. Man bereitet es durch Zersetzung

von aufgelöstem kohlensaurem Natron mit Kalkhydrat, ebenso wie dies oben beim Kalihydrat (§ 432) angegeben ist. Zur Zersetzung fordert

1 Aeq.	trocknes kohlensaures Natron . .	662,2
1 „	wasserfreien Kalk	350,0.

Soll aber die Zersetzung rasch und vollständig erfolgen, so nimmt man doppelt so viel Kalk, also ziemlich gleiche Gewichtstheile von kohlensaurem Natron und Kalk. Die vom Absatz getrennte Aetzlauge wird dann rasch zur Trockne verdampft und die geschmolzene Masse auf eine Kupferplatte ausgegossen, worauf sie beim Erkalten gleich erstarrt. Aus diesem nicht ganz reinen Natronhydrat läßt sich mittelst Alkohol, ähnlich wie beim Kali angegeben ist (§ 433), ein reines Natronhydrat darstellen.

Das Natronhydrat gleicht in seinem Aeußern ganz dem Kalihydrat; auch enthält es, wie dieses, 1 Aeq. Wasser:

1 Aeq.	Natriumoxyd . .	387,2	77,49
1 „	Wasser	112,5	22,51
		499,7	100,00.

Durch Erhitzen für sich läßt sich das Wasser aus dem Natronhydrat nicht austreiben; bei Rothglühhitze destillirt das Natronhydrat unverändert über. Das Aetznatron kann zu denselben Zwecken dienen, für die man sonst das Aetzkali anwendet. Da es billiger und leichter rein darzustellen ist, weil man das kohlensaure Natron sehr rein im Handel findet, so ist es vortheilhaft, es überall da anzuwenden, wo man sonst wohl Aetzkali anwendet.

Eine heiß gesättigte Auflösung von Natronhydrat scheidet in der Kälte Krystalle ab, die wasserreicher sind, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht genau bekannt ist. An der Luft zerfließt das Natronhydrat rasch durch die begierig angezogene Feuchtigkeit. Läßt man dann die so gebildete syrupdicke Lösung sehr lange an der Luft stehen, so scheidet sich endlich kohlensaures Natron krystallinisch in Gestalt einer Efflorescenz ab. Das Kalihydrat kann diese Erscheinung natürlich nicht darbieten, weil das kohlensaure Kali selbst auch zerfließlich ist.

Schwefelsaures Natron.

§ 469. Natron und Schwefelsäure verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen; die beiden wichtigsten Verbindungen sind das neutrale und das doppeltschwefelsaure Natron.

Das neutrale schwefelsaure Natron führt noch vielfach den alten Namen Glaubersalz. Es kommt im Handel in großen Krystallen vor, die mehr als die Hälfte ihres Gewichts an Wasser enthalten. Ihre Formel ist: $NaO + SO^3 + 10 HO$.

1	Aeq.	wasserfreies schwefelsaures Natron . .	887,2	44,09
10	„	Wasser	1125,0	55,91
1	„	krystallisirtes schwefelsaures Natron	2012,2	100,00.

Diese Krystalle schmelzen schon bei geringer Erwärmung in ihrem Krystallwasser. Erhitzt man dann stärker, so verdampft ein Theil des Wassers und es bildet sich ein krystallinischer Absatz von wasserfreiem schwefelsaurem Natron. Dasselbe wasserfreie Salz scheidet sich ab, wenn man seine wäßrige Lösung bei Temperaturen über 33° krystallisiren läßt. Nur bei Temperaturen unter + 20° krystallisirt das Salz mit 10 Aeq. Krystallwasser. An trockner Luft verwittert es und die Krystalle zerfallen zu einem weißen Pulver. Wenn eine Lösung des Salzes zwischen 20° und 30° krystallisirt, so erhält man ein Salz, was zwar auch wasserhaltig ist, doch weniger als das obige. Es verwittert nicht an der Luft.

Auch die Krystalle des wasserfreien schwefelsauren Natron verwittern an der Luft zu einem weißen Pulver. Hier findet jedoch gerad das Umgekehrte von dem statt, was beim Verwittern des wasserhaltigen Salzes statt findet, indem das wasserfreie Salz Wasser aus der Luft anzieht und sich dadurch in das zweite Hydrat verwandelt.

Die Auflöslichkeit des schwefelsauren Natron bietet eine sehr merkwürdige Unregelmäßigkeit dar, auf die schon oben (§ 369) hingewiesen wurde. Seine Löslichkeit ist unter 0° sehr schwach; denn 100 Th. Wasser von 0° lösen nur 5 Th. Salz; sie wächst dann mit steigender Temperatur sehr rasch bis zu + 33°, wo sie ihr Maximum erreicht; 100 Th. Wasser lösen dann 322 Th.

Salz mit 10 Aeq. Krystallwasser. Mit der ferneren Zunahme der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Salzes ab. Auf der beigegebenen Tafel über die Löslichkeit der Salze haben wir die Löslichkeit dieses Salzes graphisch in einer Curve dargestellt. Eine eigenthümliche Erscheinung, die sich bei der Krystallisation dieses Salzes darbietet, ist ebenfalls bereits (§ 363) beschrieben.

In geringer Menge findet sich das schwefelsaure Natron im Wasser des Meeres, so wie in mehreren Salzquellen. Die Mutterlauge von Salzsoolen liefert häufig ziemlich viel von diesem Salze, wenn man dieselbe hinlänglich erkaltet, um das Salz möglichst schwerlöslich zu machen.

§ 470. Das meiste schwefelsaure Natron wird durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Wir haben bereits oben angegeben (§ 184), wie man dies ausführt, wenn man dabei die entweichende Chlorwasserstoffsäure sammeln will. Da, wo sich für diese Säure kein Absatz darbietet, führt man diese Zersetzung in Reverberiröfen aus. Man darf jedoch die sauren Dämpfe nicht in die Luft entweichen lassen, denn sie würden der Vegetation auf den Feldern in der Umgebung zu nachtheilig sein, weshalb die Fabrikanten genöthigt sind, diese Dämpfe auf die Weise zu verdichten, daß man die Ofengase durch gemauerte Canäle streichen läßt, worin beständig Wasser fließt, die auch mit einem Kamin in Verbindung stehen, dessen Zug durch ein besonderes Feuer unterhalten wird. Wo die Oertlichkeit es zuläßt, legt man Senkgruben an, in die man das saure Wasser abziehen läßt.

§ 471. Das schwefelsaure Natron läßt sich beim Rothglühen unzersetzt schmelzen. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit soviel Schwefelsäure, als bereits im Salze enthalten ist, so erhält man aus der sauren Flüssigkeit beim Abdampfen Krystalle von doppelt schwefelsaurem Natron, deren Formel ist: $NaO + 2SO^3 + 3HO$; die man besser schreibt:

$$[(NaO + SO^3) + (HO + SO^3) + 2HO].$$

Vorsichtig erhitzt schmilzt das Salz zuerst in seinem Krystallwasser, wovon es leicht 2 Aeq. verliert; erhitzt man nun noch

weiter, so verliert es auch das dritte Aeq. Wasser, und man erhält so ein wasserfreies wirklich doppeltschwefelsaures Salz. Beim stärkeren Erhitzen entweicht die Hälfte der Schwefelsäure im wasserfreien Zustande (§ 138).

Setzt man dem neutralen schwefelsauren Natron weniger Schwefelsäure zu als vorher, so kann man auch ein Salz erhalten, entsprechend der Formel:

$$3(NaO + SO^3) + (HO + SO^3) + 2HO.$$

Kohlensaures Natron.

§ 472. Das kohlensaure Natron ist für Künste und Gewerbe eins der allerwichtigsten Salze. Man bereitet es auf sehr verschiedene Weise. Lange erhielt man es nur durch Auslaugen der Asche verschiedener Meerstrandpflanzen. Während die Binnenlandspflanzen eine Asche liefern, die überwiegend reich an Kalisalzen ist, enthält die Asche der Meerstrandpflanzen hauptsächlich Natronsalze. Die Menge des kohlensauren Natron in der Asche der einzelnen Gewächse ist verschieden; am bedeutendsten ist er in der von Salsola soda und von Salicornia europaea. Die Asche der Varecs (Seegewächse) enthält wenig kohlensaures Natron, dagegen mehr schwefelsaures Salz und Chlornatrium. Vor Zeiten lieferte Spanien das meiste in Europa verbrauchte kohlensaure Natron unter dem Namen der Soda von Alicante oder Malaga. Auch die Südküsten Frankreichs lieferten ziemlich viel unter dem Namen der Soda von Narbonne. Während der neapolitanischen Kriege gelangte die spanische Soda nur schwierig nach Frankreich, wodurch der Preis dieses Stoffes außerordentlich hoch stieg. Die Chemiker, ermuntert von der Regierung, versuchten nun vielfach künstlich kohlensaures Natron aus den im Lande vorhandenen Materialien darzustellen. Man schlug verschiedene Verfahrungsarten vor, die die Aufgabe mehr oder weniger unvollkommen lösten. Endlich wurde ein Weg entdeckt, auf dem man das kohlensaure Natron billig und in beliebig großer Menge erhalten kann. Dies Verfahren wird noch jetzt befolgt; es heißt nach seinem Entdecker, einem französischen Arzte, noch das Verfahren Leblanc's.

Dasselbe besteht darin, daß das Chlornatrium zuerst durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron verwandelt wird, welches dann durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kohle zersetzt wird; dadurch entsteht kohlensaures Natron und Calciumoxysulfuret, was in Wasser ganz unlöslich ist, so daß man beide Substanzen leicht trennen kann.

Schmilzt man ein Gemenge von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron und 1 Aeq. kohlensaurem Kalk, so findet eine doppelte Zersetzung statt; es bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaures Natron. Behandelt man dann das Gemenge mit Wasser, so zersetzen sich beide Salze wieder größtentheils mit einander, so daß das meiste kohlensaure Natron wieder in schwefelsaures verwandelt wird, weil der kohlensaure Kalk viel schwerlöslicher ist als der schwefelsaure. Setzt man aber dem Gemenge von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron mit 1 Aeq. kohlensaurem Kalk 4 Aeq. Kohle zu, so wird in der Hitze der schwefelsaure Kalk zu Schwefelcalcium reducirt. Da das Schwefelcalcium in Wasser nur äußerst wenig löslich ist, so sollte man hoffen, daß sich das kohlensaure Natron durch Auslaugen mit Wasser leicht davon trennen ließe. Diese Trennung erfolgt aber sehr unvollkommen; es bildet sich stets eine geringe Menge von kohlensaurem Kalk, und etwas Schwefelnatrium geht dafür mit in die Lösung über.

Erhitzt man aber zusammen

2	Aeq.	schwefelsaures Natron . .	1774,4
3	„	kohlensauren Kalk	1875,0
9	„	Kohle	675,0
			4324,4,

so erfolgt eine Zersetzung folgender Art:

$$2(NaO + SO^3) + 3(CaO + CO^2) + 9C$$
$$= 2(NaO + CO^2) + (2CaS + CaO) + 10CO;$$

wobei also 2 Aeq. Schwefelcalcium sich mit 1 Aeq. Kalk zu einem in Wasser ganz unlöslichen Oxysulfuret, $2CaS + CaO$, verbinden. In diesem Falle löst Wasser nur kohlensaures Natron auf.

Die besten Verhältnisse, zu denen Versuche geführt haben, sind die folgenden, die sich von den obigen theoretischen Zahlen nur wenig entfernen:

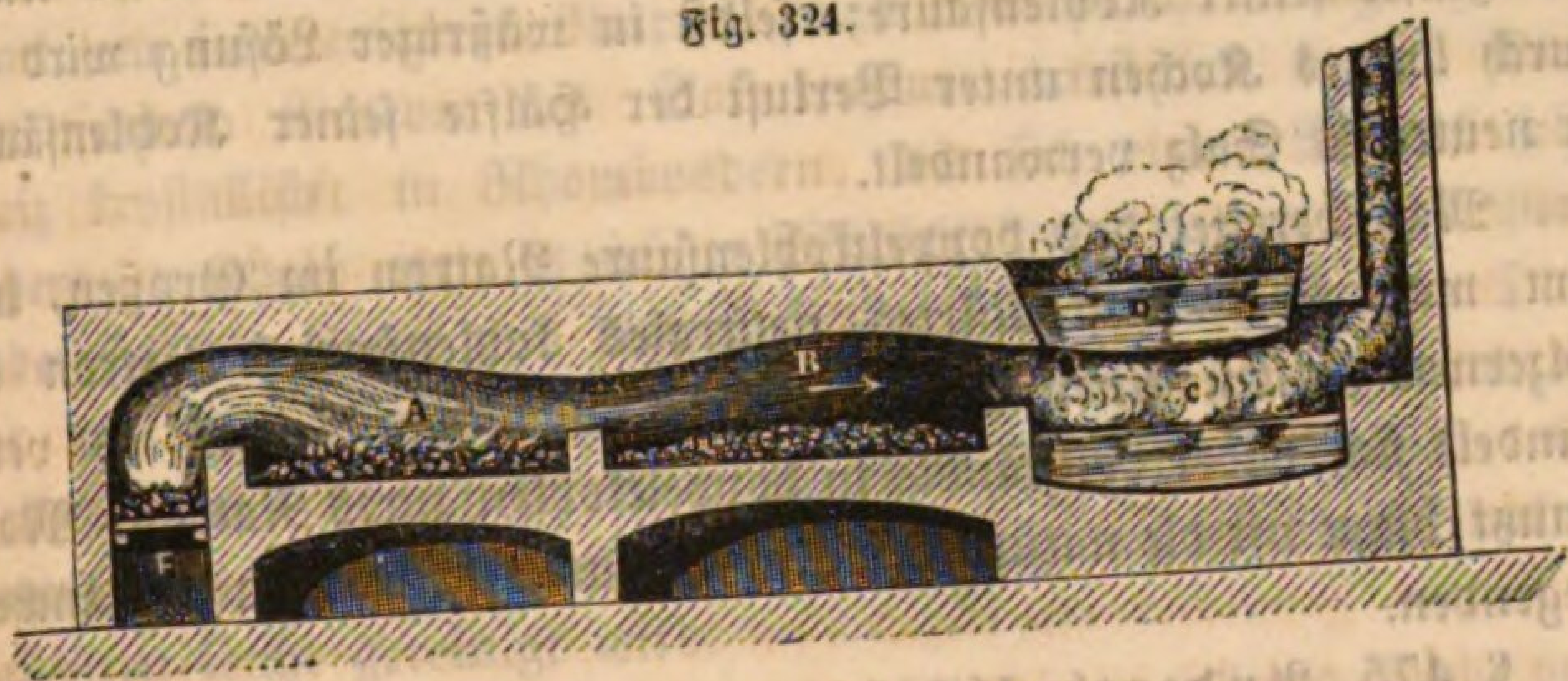
1000	Th.	wasserfreies schwefelsaures Natron
1040	„	kohlensaurer Kalk
530	„	Kohle.

Die Zersetzung geschieht auf der Sohle eines aus Backsteinen gemauerten Reverberirofens. Man erhitzt die Masse bis zum Schmelzen und rührt sie fortwährend um. Es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas, welches mit kleinen blauen Flämmchen verbrennt. Sobald die Entwickelung dieses Gases aufhört, zieht der Arbeiter ein wenig von der Masse aus dem Ofen und beurtheilt nach ihrem Ansehn, nach ihrer Gleichartigkeit, ob die Zersetzung schon vollendet ist. Er zieht dann die teigige Masse mit einer Harke aus dem Ofen. Die erkaltete Masse wird in besonderen Stampfen gepulvert und nach dem Princip, was wir bereits beim Auslaugen des Rohstoffes zur Salpetergewinnung beschrieben haben (§ 447), in Kübeln ausgelaugt. Die Lösungen werden in Kesseln zur Krystallisation verdampft, worauf man sie in die Krystallisationsbehälter bringt, in denen sich das Salz abscheidet. Will man das kohlensaure Natron sehr rein haben, so muß man die Krystallisation stören durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit. Es bilden sich dann nur kleine körnige Krystalle, die man herausnimmt und mit etwas reinem Wasser auswäscht.

Die Fig. 324 zeigt einen Sodaofen neuerer Construktion im senkrechten Durchschnitte, worin die Wärme des Brennmaterials sehr vollständig benutzt wird. Die Flamme des auf dem Roste F brennenden Feuers durchstreicht zuerst die Kammer A, wo die Temperatur am höchsten steigt; von hier zieht die Flamme in die Kammer B, die von A nur durch eine kleine Backsteinmauer getrennt ist; endlich gelangt sie in die Kammer C, aus der sie dann in den Kamin O entweicht. Die Sohle von A wie von B wird aus Backsteinen gebaut, die Sohle von C muß aber zu einem undurchdringlichen Kessel umgearbeitet sein. Das Gewölbe der Kammer C wird von einem Kessel D aus Eisenblech gebildet. Die Mischung aus schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und

Kohle wird zuerst in die Kammer B gebracht, wo sie erhitzt wird, von da in die Kammer A, wo sie zersetzt wird. Die Laugen von der rohen Soda werden dann zuerst in dem Kessel D erhitzt und concentrirt, worauf man sie in den Kessel C fließen läßt, in welchem ihre Verdampfung beendigt wird. Das kohlensaure Natron wird dann völlig trocken aus dem Ofen gezogen.

Fig. 324.



Die Marseiller Sodaöfen bestehen gewöhnlich nur aus zwei Kammern A und B. Die Kammer A ist zur Fabrikation der Soda bestimmt; in der zweiten Kammer B bereitet man durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure das schwefelsaure Natron; das Chlorwasserstoffgas, was sich entwickelt, streicht dann durch Verdichtungscanäle, wo der größte Theil absorbirt wird.

§ 473. Das kohlensaure Natron krystallisirt in der Kälte in großen Krystallen, die 62,9% Wasser enthalten. Ihre Formel ist: $NaO + CO^2 + 10HO$. Sie verwittern an der Luft rasch; siedendes Wasser löst davon beinahe sein gleiches Gewicht auf, während kaltes Wasser nur halb so viel auflöst. Die kleinen körnigen Krystalle, die sich aus einer kochend eingedampften Lösung ausscheiden, enthalten nur 18% Wasser. In der Wärme verliert das kohlensaure Natron sehr leicht sein Wasser, bei Rothglühhitze schmilzt es zu einer sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisirt.

§ 474. **Doppeltkohlensaures Natron.** — Man erhält dies Salz durch vollkommenes Sättigen einer concentrirten Auflösung von neutralem kohlensauren Natron mit Kohlensäuregas.

Das schwerlösliche doppeltkohlensaure Salz krystallisirt dann größtentheils aus. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$$NaO + 2CO^2 + HO \text{ oder } (NaO + CO^2) + (HO + CO^2).$$

100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8 Th. des Salzes auf.

Beim Erhitzen verliert das doppeltkohlensaure Natron leicht die Hälfte seiner Kohlensäure; selbst in wäßriger Lösung wird es durch langes Kochen unter Verlust der Hälfte seiner Kohlensäure in neutrales Salz verwandelt.

Man bereitet das doppeltkohlensaure Natron im Großen, indem man über krystallisirtes neutrales kohlensaures Natron in hölzernen Kasten einen Strom von Kohlensäure leitet; es verwandelt sich dabei vollständig in doppeltkohlensaures Natron. Man benutzt hiezu oft die natürlichen Kohlensäure-Exhalationen mancher Gegenden.

§ 475. Anderthalbkohlensaures Natron. — Es findet sich in der Natur ein krystallisirtes kohlensaures Natron, dessen Formel ist: $2NaO + 3CO^2 + 4HO$; im Handel nennt man es Natron oder Trona. In einigen heißen Ländern, wie in Egypten, Mexiko, Ostindien, bilden sich während der Regenzeit kleine Seen und Sümpfe an tiefgelegenen Orten. Wenn dann in der heißen Jahreszeit die Gewässer verdampfen, so bilden sich am Rande des Wassers und zuletzt auf dem austrocknenden Boden dieser Teiche Ausblühungen oder krystallinische Massen von Natron, die man mit Nutzen gewinnt. Dies Salz verwittert nicht an der Luft und besitzt oft eine beträchtliche Härte. Seine Bildung scheint die Folge einer Zersetzung des Chlornatrium durch kohlensauren Kalk zu sein; wenigstens entsteht eine beträchtliche Menge von anderthalbkohlensaurem Natron, wenn man ein Gemenge jener beiden Salze lange sich selbst überläßt, wo dann die Trona Efflorescenzen auf der Oberfläche bildet.

§ 476. Prüfung der rohen Soda des Handels. — Diese Prüfung geschieht ganz ebenso, wie die der rohen Pottasche (§ 440); nur bedarf man zur Sättigung von 5 Gr. Schwefelsäurehydrat bloß 3,161 Gr. reines, wasserfreies Natron. Man

nimmt also 31,61 Gr. Soda in Arbeit. Uebrigens ist das ganze Verfahren dem bei der Pottasche gebräuchlichen gleich.

Salpetersaures Natron.

§ 477. Salpetersäure und Natron können sich mit einander nur nach einem einzigen festen Verhältnisse verbinden, nämlich zu neutralem salpetersauren Natron, was man durch Sättigung von kohlensaurem Natron mit Salpetersäure darstellen kann. Dies Salz krystallisirt in Rhomboëdern, die sich einem Würfel sehr nähern, weshalb man es früher Würfelsalpeter nannte. In Peru findet sich ein Lager von diesem Salze, welches verschiedene Dicke hat und eine Ausdehnung von mehr als 100 franz. Quadratmeilen. Dies Lager ist nur von einer Thonschicht bedeckt. Es kommt im rohen Zustande nach Europa, wo es durch Umkrystallisiren leicht gereinigt wird.

Das salpetersaure Natron wird bei seinem billigen Preise vortheilhaft zur Bereitung der Salpetersäure benutzt, wo zugleich das als Nebenprodukt gewonnene schwefelsaure Natron leichten Absatz findet. Bei gleichem Gewicht liefert es mehr Salpetersäure als das salpetersaure Kali, weil das Natrium ein viel niedrigeres Aequivalentgewicht besitzt, als das Kalium. Auch zur Schießpulver-Bereitung hat man es anzuwenden versucht, was jedoch bisher dadurch vereitelt wurde, daß das damit bereitete Schießpulver viel begieriger als das gewöhnliche Pulver Feuchtigkeit anzieht, und daß ferner solches Pulver zu langsam abbrennt. Wir sahen oben schon (§ 449), wie man dies Salz bei der Salpetergewinnung in Salpeter verwandelt.

Das salpetersaure Natron kann durch kohlensaures Kali direkt durch doppelte Zersetzung in salpetersaures Kali verwandelt werden. Läßt man die Lösung beider Salze nur bei niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet sich salpetersaures Kali aus. Auch mittelst Chlorkalium läßt sich die Zersetzung ausführen; dampft man die Lösung von Chlorkalium und salpetersaurem Natron bei Siedehitze ab, so setzt die Flüssigkeit viel Kochsalz ab, was man abscheidet; läßt man sie erkalten, so scheidet sich der Salpeter ab.

Phosphorsaures Natron.

§ 478. Die Phosphate oder die Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron sind sehr zahlreich; ihre Betrachtung bietet großes Interesse dar. Man unterscheidet jetzt: 1) Dreibasische oder gewöhnliche Phosphate; 2) zweibasische Phosphate oder pyrophosphorsaure Salze; 3) einbasische Phosphate oder metaphosphorsaure Salze.

Dreibasische Phosphate oder gewöhnliche phosphorsaure Salze.

§ 479. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels wird durch Fällung einer Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit kohlensaurem Natron bereitet. (Jenes saure Kalksalz wird erhalten durch Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure.) Dabei scheidet sich der Kalk als basisch phosphorsaures Salz ab. Die klar abgeschiedene Lösung des phosphorsauren Natron giebt nach gehörigem Verdunsten beim Erkalten schöne durchsichtige Krystalle, die dann noch einmal umkrystallisirt werden. Es hat die Formel $2NaO + PO^5 + 25HO$, wofür man aber besser schreibt: $(2NaO + HO) + PO^5 + 24HO$, wonach also 1 Aeq. Phosphorsäure mit 3 Aeq. Basis, d. h. 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser, verbunden ist. Dieses Salz reagirt auf Pflanzenfarben stark alkalisch. An freier Luft verwittert es. Es löst sich in 2 Th. kochenden und in 4 Th. kalten Wassers. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, und verliert dann nach und nach sein Krystallwasser, erhitzt man nicht zu stark, so bleibt wasserfreies dreibasisches Salz $(2NaO + HO) + PO^5$ zurück. Löst man dies wieder auf in Wasser, so bildet sich wieder das ursprüngliche Salz. Hat man es aber stärker erhitzt, etwa bis zum feurigen Flusse, so verliert das Salz sein basisches Wasser und es wird dann: $2NaO + PO^5$. Es hat nun seine Beschaffenheit geändert, löst man es wieder auf und krystallisirt es, so erhält man nicht das obige ursprüngliche Salz wieder, sondern ein ganz

verschiedenes Salz, welches wir bald als pyrophosphorsaures Natron betrachten werden.

Versetzt man die alkalisch reagirende Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natron mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die sich gegen Reagenzfarben neutral verhält, so erhält man einen gelben Niederschlag, $3AgO + PO^5$, worauf die Lösung eine saure Reaktion annimmt. Die doppelte Zersetzung findet zwischen 1 Aeq. dreibasisch phosphorsaurem Natron und 3 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd statt; sie läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$[(2NaO + HO) + PO^5] + 3(AgO + NO^5)$$
$$= (3AgO + PO^5) + 2(NaO + NO^5) + (HO + NO^5).$$

Nach der Fällung enthält die Flüssigkeit also 2 Aeq. salpetersaures Natron, was gegen Lakmus neutral ist, und 1 Aeq. salpetersaures Wasser oder Salpetersäurehydrat, was, vermöge seiner stark sauren Reaktion, der Lösung ebenfalls saure Reaktion ertheilt.

2° Dreibasisch phosphorsaures Natron $(3NaO + PO^5 + 24HO)$. Setzt man zu einer Auflösung des vorigen Salzes kohlensaures Natron, so erhält man bei der Krystallisation ein stark alkalisches Salz, dessen Formel ist: $3NaO + PO^5 + 24HO$. Dies Salz verliert beim Erhitzen leicht sein Wasser; es ist dann $3NaO + PO^5$. Es kann geschmolzen werden, ohne daß es verändert wird, denn es bleibt stets dreibasisches Phosphat, was durch Wiederauflösen in Wasser das ursprüngliche Salz $3NaO + PO^5 + 24HO$ wieder giebt.

Eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der stark alkalischen Lösung dieses Salzes einen gelben Niederschlag: $3AgO + PO^5$ und die Lösung ist nach der Fällung neutral gegen Lakmus. Die folgende Gleichung drückt diese Zersetzung aus:

$$3NaO + PO^5 + 3(AgO + NO^5) = 3AgO + PO^5 + 3(NaO + NO^5).$$

Die Flüssigkeit enthält also nach der Fällung nur 3 Aeq. salpetersaures Natron. Sie muß also neutral sein.

3° Dreibasisch phosphorsaures Natron

$$(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO.$$

Versetzt man die Auflösung des ersten gewöhnlichen dreibasisch phosphorsauren Natron, $(2NaO + HO) + PO^5 + 24HO$, mit überschüssiger Phosphorsäure, so erhält man beim Concentriren der Flüssigkeit ein krystallisirtes drittes Phosphat,

$$(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO,$$

worin die Phosphorsäure ebenfalls 3 Aeq. Basis enthält, aber nur 1 Aeq. Natron und 2 Aeq. basisches Wasser. Dies Salz reagirt stark sauer. Es giebt bei gelindem Erhitzen 2 Aeq. Krystallwasser ab, löst man dann das rückständige Salz $(NaO + 2HO) + PO^5$ in Wasser auf, so erhält man beim Krystallisiren dasselbe Salz mit 2 Aeq. Krystallwasser wieder. Bei stärkerem Erhitzen verliert es nach und nach zuerst 1 Aeq., und endlich 2 Aeq. basisches Wasser. Treibt man nur ein Aeq. basisches Wasser aus, so bleibt ein zweibasisches oder ein pyrophosphorsaures Salz $(NaO + HO) + PO^5$ zurück. Hat man aber das Erhitzen bis zur Austreibung allen Wassers fortgesetzt, so bleibt das einbasische oder metaphosphorsaure Salz, $NaO + PO^5$, zurück. Beim Wiederauflösen der ihres basischen Wassers ganz oder halb beraubten Salze in Wasser erhält sich die Modification, welche dem stattgefundenen Grade der Entwässerung entspricht, und das ursprüngliche Salz $(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO$ wird nicht wiedergebildet.

Eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der sauren Lösung des Salzes $(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO$, einen gelben Niederschlag, $3AgO + PO^5$ hervor; die Lösung reagirt sauer. Es ist nämlich:

$$(NaO + 2HO) PO^5 + 3(AgO + NO^5)$$
$$= (3AgO + PO^5) + (NaO + NO^5) + 2(HO + NO^5).$$

Da also die Lösung 1 Aeq. salpetersaures Natron und 2 Aeq. salpetersaures Wasser enthält, so muß sie stark sauer reagiren.

Zweibasische Phosphate oder pyrophosphorsaure Salze.

§ 480. Durch Glühen des ersten dreibasischen Phosphates, $(2NaO+HO)+PO^5+24HO$, erhält man, wie wir oben (§ 479) sahen, ein Salz, welches nach dem Wiederauflösen in Wasser und dem Krystallisiren der Formel: $2NaO+PO^5+10HO$ entspricht; die Eigenschaften desselben sind von denen des ursprünglichen Salzes sehr verschieden. Dies Salz wird gewöhnlich als pyrophosphorsaures Natron bezeichnet. Es verwittert nicht an der Luft.

Seine alkalisch reagirende Lösung giebt mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd, $2AgO+PO^5$. Die Flüssigkeit ist dann neutral. Hiebei zersetzt sich 1 Aeq. des zweibasischen Phosphates mit 2 Aeq. salpetersaurem Silber:

$$2NaO+PO^5+2(AgO+NO^5)=(2AgO+PO^5)+2(NaO+NO^5).$$

2° Zweibasisch phosphorsaures Natron $(NaO+HO)+PO^5$. — Wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt, so läßt sich ein Salz $(NaO+HO)+PO^5$ erhalten, worin neben 1 Aeq. Natron noch 1 Aeq. Wasser als Basis enthalten ist. Dies Salz hat eine stark saure Reaktion. Man kann ihm sein Krystallwasser entziehen, ohne daß es dadurch eine wesentliche Modification erlitte; treibt man aber auch das basische Wasser aus, so löst Wasser hernach einbasisches Phosphat oder metaphosphorsaures Natron auf.

Dies Salz $(NaO+HO)+PO^5$ giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag, $2AgO+PO^5$, die Flüssigkeit ist sauer:

$$[(NaO+HO)+PO^5]+2(AgO+NO^5)$$
$$=(2AgO+PO^5)+(NaO+NO^5)+(HO+NO^5).$$

Man erhält dies zweibasische Phosphat $(NaO+HO)+PO^5$ auch, wenn man das dreibasische Phosphat,

$$(NaO+2HO)+PO^5+2HO,$$

soweit entwässert, daß es, außer seinem Krystallwasser, auch noch ein Aequivalent seines basischen Wassers verliert.

Einbasisches Phosphat oder metaphosphorsaures Natron.

§ 481. Wenn man das dritte dreibasische Phosphat,

$$(NaO+2HO)+PO^5+2HO,$$

oder das zweite zweibasische Salz, $(NaO+HO)+PO^5$ völlig wasserfrei macht, so erhält man ein Salz, worin 1 Aeq. Phosphorsäure nur noch mit 1 Aeq. Basis verbunden ist; seine Eigenschaften sind ganz verschieden von denen der Salze, woraus es entstand. Dies einbasische Phosphat oder das metaphosphorsaure Natron ist ein zerfließliches Salz, was aus seiner Lösung in Wasser nicht krystallisirt erhalten werden kann. Mit salpetersaurem Silberoxyde giebt es einen weißen Niederschlag von einbasisch phosphorsaurem Silberoxyde $AgO+PO^5$. Die Flüssigkeit ist nach der Fällung neutral:

$$(NaO+PO^5)+(AgO+NO^5)=(AgO+PO^5)+(NaO+NO^5).$$

Die einbasischen Phosphate coaguliren das Eiweiß, was die 2 und 3 basischen Phosphate nicht thun.

§ 482. Diese Reihen von Phosphaten, die wir so eben am phosphorsauren Natron betrachtet haben, existiren für die meisten anderen Basen; nur sind die entsprechenden Verbindungen noch nicht hinlänglich untersucht. Mit Wasser kennen wir diese drei verschiedenen Verbindungen:

1° das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure oder dreibasisches Wasser-Phosphat, $3HO+PO^5$. Man erhält es immer, wenn man Phosphor auf nassem Wege, z. B. durch Salpetersäure oxydirt. Bei der Sättigung mit Basen erhält man mit ihr stets 3 basische Salze.

2° Das Hydrat der Pyrophosphorsäure oder zweibasisches Wasser-Phosphat, $2HO+PO^5$. Man erhält es krystallisirt, wenn man die folgende Säure $HO+PO^5$ mit der richtigen Menge von

Wasser in Berührung bringt (§ 211). Beim Sättigen mit Natron erhält man ein Gemenge von zweibasischem und dreibasischem Salze, weil die Auflösungen der Hydrate der zwei- und einbasischen Phosphorsäure nicht sehr beständig sind, sondern rasch in dreibasische Säure übergehen.

3° Das Hydrat der Metaphosphorsäure oder einbasisches Wasser-Phosphat erhält man durch Rothglühen eines der vorigen Hydrate. Sättigt man seine wäßrige Lösung mit Natron, so erhält man ein Gemenge von einbasischem Salze, mit etwas zweibasischem und dreibasischem Salze.

Die meisten Chemiker sehen diese drei Reihen von Phosphaten als von drei verschiedenen Modifikationen oder drei isomerischen Zuständen der Phosphorsäure gebildet an. In allen drei Modificationen findet sich Phosphorsäure von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften. Die deutlichsten, oder die am besten bekannten Unterschiede dieser drei Zustände bestehen darin, daß in ihnen die Phosphorsäure in Bezug auf die Menge der Basis ein verschiedenes Sättigungsvermögen besitzt; so nennt man die in den dreibasischen Phosphaten enthaltene Säure gewöhnliche Phosphorsäure; 1 Aeq. derselben bildet mit 3 Aeq. einer Basis Salze, die wir als neutral betrachten, wie sie sich auch gegen Lakmus verhalten mögen. Die zweibasischen oder die Pyrophosphate enthalten die mit der vorigen isomere Pyrophosphorsäure; von der sich 1 Aeq. mit 2 Aeq. Basis zu neutralen Salzen verbindet. Die einbasischen oder Metaphosphate enthalten die Metaphosphorsäure, von der sich 1 Aeq. mit 1 Aeq. Basis zu neutralem Salz verbindet.

§ 483. Diese Eigenthümlichkeiten der Phosphorsäure lassen sich aber auch ohne die Annahme der Existenz dreier verschiedener isomerischer Zustände erklären, wenn man hier ein dem Gesetze des Gleichgewichts in der Mechanik ähnliches Princip zuläßt, was schon durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt erscheint. Ich werde es das Stabilitätsprincip der Molekular-Gruppirung nennen.

Die Moleküle der gewöhnlichen Phosphorsäure und der dreibasischen Phosphate bestehen aus Gruppen, die aus 1 Aequivalent

Phosphorsäure und 3 Aeq. Basis gebildet sind. Diese Gruppen oder Molekular-Systeme besitzen eine gewisse Stabilität und erhalten sich sehr fest. Bei allen doppelten Zersetzungen werden die drei Aequivalente der ursprünglichen Basis ganz oder theilweise ersetzt durch aequivalente Mengen anderer Basen, wobei indessen die dreibasische Gruppirung fortbesteht. Enthält das dreibasische Phosphat aber flüchtige Basen, Wasser oder Ammoniak, so können diese durch Erhitzen ausgetrieben werden. Dadurch wird die dreibasische Gruppirung zerstört und eine 2- oder 1basische Gruppirung wird erfolgen, je nachdem durch das Erhitzen 1 oder 2 Aeq. flüchtige Basis ausgetrieben sind. Die nun erfolgte Gruppirung wird ebensowohl, wie die frühere dreibasische Gruppirung ein Streben zeigen, sich zu erhalten. Durch doppelte Zersetzung können dann in diesen 2- oder 1basischen Gruppen die Basen durch aequivalente Mengen anderer Basen ersetzt werden; die 2- oder 1basische Gruppirung bleibt aber erhalten.

So erhalten sich bei allen schwächeren Einwirkungen diese drei Gruppen unverändert. In Folge kräftiger Einwirkungen können sie aber in einander übergeführt werden. Wir sahen oben, daß durch Erhitzung die dreibasische Gruppirung in eine 2- und 1basische verwandelt werden kann. Aber auch umgekehrt lassen sich die 1- und 2basischen Gruppirungen in 3basische umwandeln; man braucht sie nur mit einem Ueberschusse von starker Basis, wie Kali oder Natron, zu schmelzen. Unter dem Einflusse dieser Basen, zu denen die Säuren große Verwandtschaft haben, verbindet sich die Phosphorsäure mit möglichst viel Basis und bildet die dreibasische Gruppirung. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich auch auf nassem Wege diese Umwandlung nicht rasch erreichen, weil das Stabilitätsprincip des Molekular-Systems dieser Einwirkung zu widerstehen vermag, und erst mit Hülfe einer höheren Temperatur kann es überwunden werden.

Das aufgestellte Stabilitätsprincip in der Molekulargruppirung scheint in den chemischen Erscheinungen eine wichtige Rolle zu spielen; es erklärt sehr gut das verschiedene Verhalten, was wasserfreie und wasserhaltige Säuren zeigen. Die Hydrate der Säuren sind schon fertig gebildete Salzgruppen; bringt man sie

mit Basen zusammen, so wird nur das basische Wasser im Hydrate durch eine andere Basis ersetzt. Die wasserfreien Säuren müssen dagegen aus ganz verschiedenen Gruppen bestehen; oft verbinden sie sich mit Basen, unter Verwandlung ihrer ursprünglichen Gruppirung in Salz-Gruppen, erst bei höherer Temperatur; so daß diese wasserfreien Säuren sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht wie Säuren verhalten, denn sie verbinden sich nicht mit Basen.

Ebenso besitzen die Hydrate der Basen, z. B. Kalihydrat, schon eine salzartige Gruppirung, worin das Wasser die Rolle einer Säure spielt. Die hydratischen Basen werden also unmittelbar Salze bilden, selbst mit einer wasserfreien Säure, weil die Salz-Gruppe schon fertig gebildet ist und die Säure nur an die Stelle des Wassers zu treten braucht.

Chlorsaures Natron.

§ 484. Das chlorsaure Natron läßt sich auf dieselbe Weise erhalten, wie das chlorsaure Kali, indem man Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron wirken läßt. In der Flüssigkeit ist dann am Ende der Operation chlorsaures Natron und Chlornatrium; aber diese beiden Salze sind durch Krystallisation schwierig von einander zu trennen. Dagegen erhält man reines chlorsaures Natron leicht durch Zersetzung einer heißen und gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali mit einer Lösung von doppeltweinsaurem Natron. Da das doppeltweinsaure Kali sehr schwerlöslich ist, so scheidet es sich fast vollständig ab, während man aus der Lösung durch Verdunsten leicht das chlorsaure Natron krystallisiren kann.

Borsaures Natron.

§ 485. Das neutrale borsaure Natron heißt im Handel Borax. Man findet ihn im Handel in zweierlei Zuständen: den gewöhnlichen Borax und den octaëdrischen Borax. Diese beiden Salze unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an Krystallwasser. Der gewöhnliche Borax hat die Formel: $NaO + 2BO_3 + 10HO$;

er enthält 47,2% Wasser. Der octaëdrische Borax enthält dagegen nur 30,8% Wasser, entsprechend der Formel:

$$NaO + 2BO^3 + 5HO.$$

Der gewöhnliche Borax löst sich in 2 Th. siedendem und in 12 Th. kaltem Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Er verwittert an der Luft nur sehr wenig. Beim Erwärmen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser; dann bläht er sich auf und hinterläßt nach stärkerem Erhitzen endlich eine schwammige Masse von wasserfreiem Borax. Bei höherer Temperatur geräth dann der Borax in feurigen Fluß und stellt dann eine zähe Flüssigkeit dar, die beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt. Der geschmolzene Borax ist so zähe, daß man ihn in zarte Fäden ausziehen kann. Der verglaste Borax oder das sogenannte Boraxglas löst in der Hitze die meisten Metalloxyde mit gewissen eigenthümlichen Farben auf, an denen man die einzelnen Metalloxyde erkennen kann. Dieses Verhalten ist von großem Werthe für die qualitative Analyse; besonders noch deshalb, weil es uns gestattet, äußerst geringe Mengen von Substanz auf diesem Wege der Untersuchung zu erkennen. Man bedient sich dazu meistens eines Platindrathes (Fig. 325), dessen eines Ende zu einem Oehr umgebogen ist. Dies Oehr taucht man, schwach befeuchtet, in gepulverten wasserfreien Borax, dem man dann ein Wenig von dem zu prüfenden Metalloxyde zusetzt. Man schmilzt nun alles vor dem Löthrohre (Fig. 326) zu einer Glasperle, worin das Metalloxyd gelöst ist; sie zeigt nach dem Erkalten die für das Metalloxyd charakteristische Farbe.



Fig. 325.



Fig. 326.

Als Flamme wendet man zu dieser Schmelzung entweder die einer Weingeistlampe, oder einer Oellampe, oder auch die einer Talgkerze an. Wenn das Metall verschiedene Oxydationsstufen besitzt, so kommt es vor, daß es dem Borax zweierlei verschiedene Färbungen zu ertheilen vermag, die nun gerade als Charaktere

zur Erkennung des Metalls benutzt werden, weil man im Stande ist, vor dem Löthrohre beide Oxydationsstufen nach Belieben hervorzubringen. Der leuchtende Theil b der Flamme (Fig. 327), der den inneren dunkleren Theil aa' unmittelbar umgiebt, wirkt nämlich reducirend auf das Metalloxyd, weil in diesem Theile noch viele unverbrannte Theilchen brennbarer Substanz schweben,

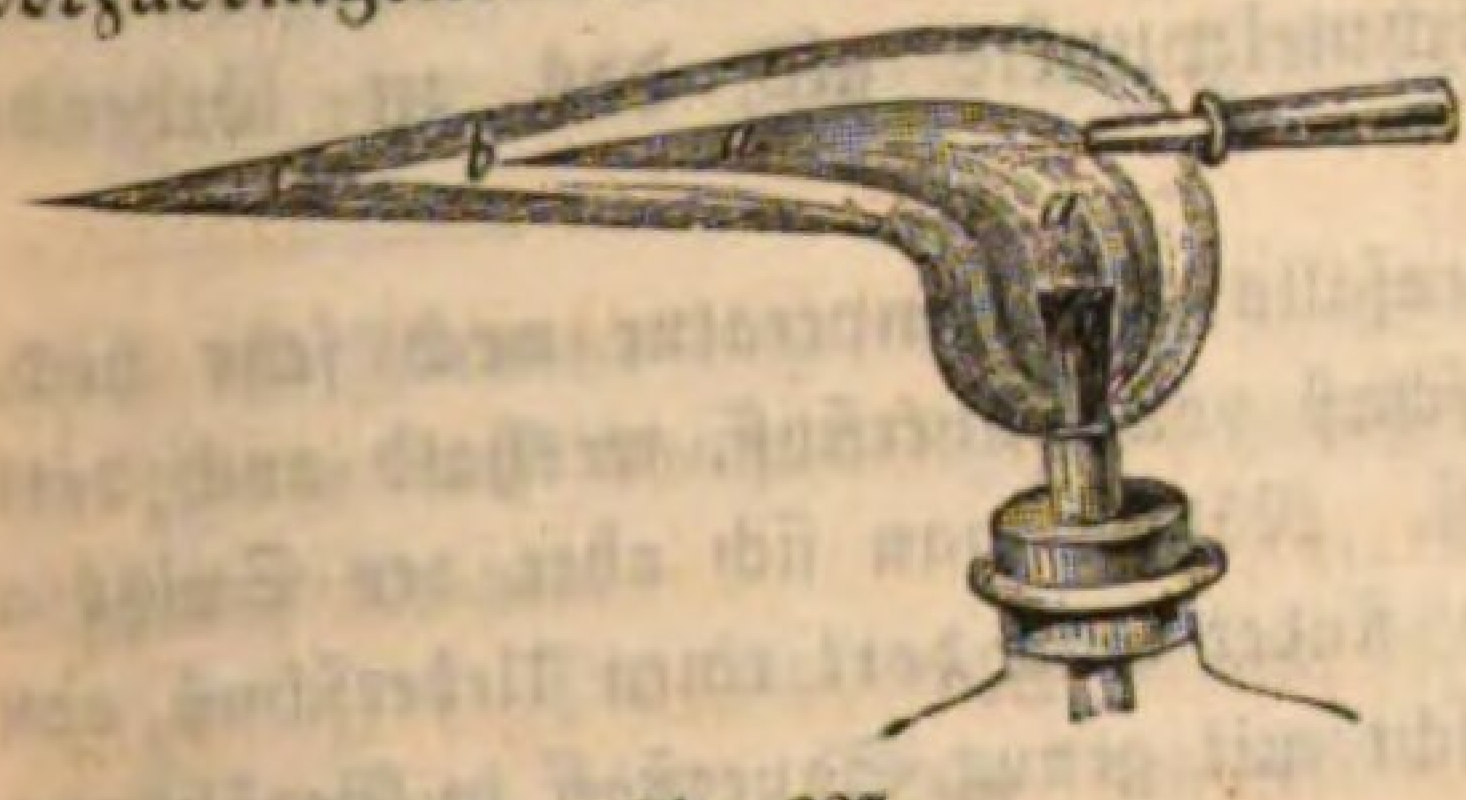


Fig. 327.

vorzüglich wenn das Löthrohr eine recht feine Oeffnung hat. Vor dem leuchtenden Theile b weiter nach außen, bei c wirkt die Flamme aber oxydirend, weil sie überschüssiges Sauerstoffgas enthält. Will man also dem Boraxglase die Färbung ertheilen, die dem niedrigeren Oxyde eigen ist, so muß man es in dem Theile b erhitzen, will man aber die Farbe des höheren Oxydes hervorrufen, so muß man das Glas in c erhitzen. *)

*) Um es klar zu machen, wie es möglich ist, daß man mit der nämlichen Flamme nach Belieben die eine oder die andere Färbung des Borax hervorrufen kann, müssen wir hier einige Erläuterungen über die Flamme geben.

Wir wollen zuerst nur die Flamme eines verbrennenden Gases betrachten. Wenn man einen etwas starken Strom von Wasserstoffgas, der aus einer fein ausgezogenen Glasspitze (Fig. 328) ausströmt, anzündet, so bemerkt man deutlich, daß die sehr wenig leuchtende Flamme aus drei bestimmt geschiedenen Theilen besteht: 1. aus einem inneren dunklen Theile aa', worin reines Wasserstoffgas enthalten ist; 2. aus der leuchtenden Hülle feg, worin die Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der umgebenden Luft vor sich geht, ohne daß indessen der Luftzutritt dabei hinreichend wäre, um allen Wasserstoff zu verbrennen; 3. aus dem äußeren Mantel bcd, der sehr wenig leuchtet, worin die Verbrennung des letzten Wasserstoffs stattfindet und endlich Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist. Die Hitze steigt am höchsten zwischen e und c nach der Spitze e zu, weil die Verbrennung dort am lebhaftesten vor sich geht und der Hauptstrom des stark erhitzten Gases seinen Weg hiedurch nimmt. Mehr gegen die Spitze c des



Fig. 328.

§ 486. Der Borax wird häufig technisch angewandt beim Löthen der Metalle. Um zwei Metallstücke auf einander zu löthen, legt man zwischen dieselben ein anderes Metall oder eine Metalllegirung mit niedrigerem Schmelzpunkte als das zu löthende

---

äußeren Mantels zu ist zwar ebenfalls die Temperatur noch sehr hoch, indessen findet sich dort ein Ueberschuß von Sauerstoff, weshalb auch dort die Flamme oxydirend wirken muß. Nähert man sich aber der Spitze a des inneren dunkleren Kegels, so findet man dort einen Ueberschuß von Wasserstoff, weil das Gas noch nicht mit genug Sauerstoff in Berührung gekommen ist, um vollständig zu verbrennen; folglich wird dieser Theil der Flamme reducirend wirken. Erhitzt man also den mit dem Metalloxyde versetzten Borax in der Spitze c des hellen Mantels, so wird das Glas die Färbung von dem Metalloxyde annehmen, welches sich bei dieser Temperatur in Berührung mit überschüssigem Sauerstoffe bilden wird; hätte man dem Boraxglase z. B. irgend ein Eisenoxyd zugesetzt, so würde das Glas dann die dem Eisensesquioxyde eigenthümliche Farbe bekommen haben. Erhitzt man das Glas aber in der Spitze a des inneren dunklen Kegels, so wird man die Färbung erhalten, welche dem Oxyde zukommt, was sich bei dieser niedrigeren Temperatur und bei einem Ueberschusse von Wasserstoff bildet; da im angenommenen Falle das Eisensesquioxyd zu Eisenoxydul reducirt werden würde, so müßte auch das eisenoxydhaltige Boraxglas hier die Färbung von Eisenoxydul annehmen. Bisweilen kann das Metalloxyd bei dieser Behandlung auch zu Metall reducirt werden. Diese Reduction wird durch Anwesenheit des Borax erschwert, indem die Borsäure eine große Verwandtschaft zu den Metalloxyden besitzt, wodurch diese letzteren hier eine größere Beständigkeit, als im freien Zustande zeigen.

Wir wollen nun den Fall setzen, daß die Flamme aus einem brennbaren Gase bestände, was in der Hitze zersetzbar ist, wie z. B. ölbildendes Gas. In diesem Falle lassen sich auch drei verschiedene Theile der Flamme unterscheiden: 1. der innere dunkle Theil, aus unverändertem Gase bestehend; 2. ein heller stark leuchtender Theil, worin das Gas, wegen unvollkommenen Zutritts von Sauerstoff eine theilweise Verbrennung erleidet; der Wasserstoff verbrennt zuerst, wodurch viel Kohlenstoff des ölbildenden Gases in diesem Theile der Flamme in Freiheit gesetzt wird, dessen weißglühende schwebende Theilchen diese Gegend der Flamme äußerst stark leuchtend machen; 3. einen äußeren viel weniger leuchtenden Mantel, worin die Verbrennung beendigt wird. Gegen die Spitze e der inneren leuchtenden Hülle zu liegt der heißeste Punkt; zwischen e und c

Metall. Man erhitzt nun die zu löthende Stelle so stark, daß das zwischengelegte leicht flüssigere Metall, das sogenannte Loth, zum Schmelzen kommt, aber nicht das zu löthende Metall. Hiebei müssen aber die beiden zu löthenden Metallflächen vollkommen

---

wirkt die Flamme oxydirend, zwischen a und e aber reducirend, da dort die Probe mit überschüssigem Brennstoff bei hoher Temperatur in Berührung kommt.



Fig. 329.

Die Flammen, welche sich um einen mit Alkohol, Oel oder sonst einer liquid gemachten brennbaren Substanz getränkten Docht bilden, sind von ganz derselben Beschaffenheit.

Die Flüssigkeit steigt in Folge der Capillarität im Dochte empor, wo sie durch die Wärmestrahlung der Flamme in hinlänglich hohe Temperatur versetzt wird, um, falls sie unzersetzt flüchtig ist, wie Weingeist, zu verdampfen, oder um in flüchtige Producte zersetzt zu werden, wie Oel und andere fette Substanzen. Diese Gase bilden den inneren dunklen Theil, der den Docht zunächst umgiebt und sich über ihn erhebt. Der übrige Theil der Flamme bietet dann dieselben Verhältnisse dar, wie die Flamme des ölbildenden Gases.



Fig. 330.

Der Brennstoff der Wachs- und Talgkerzen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und umgiebt so den baumwollenen Docht (Fig. 329). In Folge der Wärmestrahlung der Flamme schmilzt die Substanz, so daß der Docht stets vom geschmolzenen Brennstoff umgeben ist, der sich in Folge der Capillarität in den Kanälen des Dochts erhebt. Wenn der Docht auch aus einer brennbaren Substanz besteht, so kann er doch nicht verbrennen, weil er sich in einer Region der Flamme befindet, wo kein Sauerstoff vorhanden ist. In seinem unteren Theile, wo er von der aufsteigenden Flüssigkeit getränkt ist, zersetzt er sich nicht einmal; nur obenauf verkohlt sich ein Theil desselben, da die Flüssigkeit dorthin nicht mehr in hinreichender Menge gelangt, um die Erhitzung desselben zu hindern. So wie der Brennstoff sich vermindert, bleibt ein stets größerer Theil des Dochtes bloß gelegt. Bald erhebt sich der obere Theil des Dochtes über den inneren dunklen Theil, er gelangt in die Gegend der Flamme, wo Sauerstoff zugegen ist und wird dabei eingeäschert. Es ist nun aber dieser Theil des Dochtes, worin sich keine Flüssigkeit mehr erhebt, sobald seine Capillar-Canäle desorganisirt sind, eine ganz unwirksame Masse, die viel

rein und frei von Oxyd sein, damit das geschmolzene Loth wirklich mit der Metallfläche selbst in Berührung kommt. Da sich diese oft bei der Schmelzhitze des Lothes oxydirt, und durch das gebildete Oxyd die innige Berührung der Metallstücke verhindert

---

Wärme absorbirt und die regelmäßige Verbrennung stört. Indem sich die Temperatur erniedrigt, hört ein Theil der Kohle auf zu brennen, die Flamme wird dann sehr rußend, wobei gleichzeitig ihre Leuchtkraft wesentlich abnimmt. Um die Flamme wieder in ihren ersten Zustand zu versetzen, muß man deshalb die obere Partie des Dochtes entfernen, d. h. das Licht putzen. Bei Wachskerzen ist dieses unnöthig (Fig. 330), weil deren viel dünnere Dochte durch zweckmäßiges Flechten die Eigenschaft erlangen, sich horizontal umzubeugen, so bald sie eine gewisse Länge erlangt haben. Der Docht erhebt sich dann nicht mehr vertikal in der Flamme, sondern er krümmt sich in dem Maaße, wie er sich verlängert, und sein Ende brennt im seitlichen Theile der leuchtenden Hülle fortwährend ab.

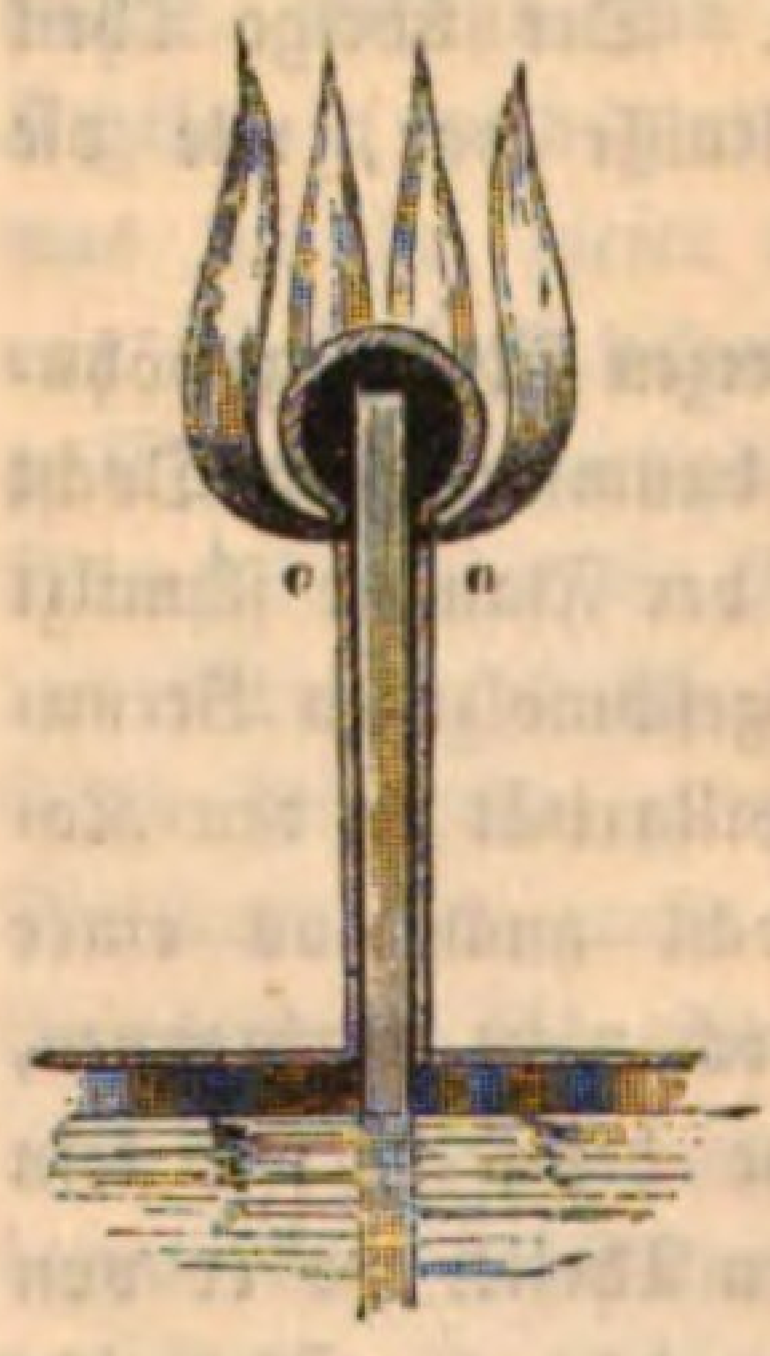


Fig. 331.

Seit einigen Jahren hat man Lampen construirt, worin man flüssige Kohlenwasserstoffe brennt, die ohne Zersetzung flüchtig sind, wie z. B. Terpenthinöl, Steinkohlen- oder auch Brandschiefer-Oele. Der Docht in diesen Lampen ist nicht verbrennlich, sondern besteht aus einem Asbestbündel, welches mit seinem unteren Theile in das flüchtige Oel taucht und sich in einem oben geschlossenen Metallrohr erhebt. Dies Rohr besitzt mehrere seitliche Oeffnungen o, o. Will man eine solche Lampe anzünden, so bringt man über das Rohr einen mit brennendem Alkohol gefüllten Metallring. Die dem Rohr mitgetheilte Wärme verwandelt das flüchtige Oel, welches den Asbest benetzt, in Dampf, der dann durch die Oeffnungen o, o ausströmt und sich dort entzündet. Man nimmt dann den Ring wieder ab und die bei der Verbrennnug des Oels entwickelte Wärme genügt, um fortwährend neue Dampfbildung zu bewirken. Es ist hiebei durchaus nöthig, daß das flüchtige Oel in diesen Lampen ganz vollständig verbrennt, weil die geringste unverbrannt entweichende Menge hinreicht, um einen sehr unangenehmen Geruch im Zimmer zu verbreiten. Es ist in diesen Lampen vorzugsweise ein Gemenge von Weingeist und Terpenthinöl als Brennstoff angewandt. Um die Verbrennung zu regeln, hat man sich eines sehr

wird, so hilft man diesem Uebelstande dadurch ab, daß man dem Lothe etwas Borax zusetzt. Indem nun dies Salz in feurigen Fluß kommt, bildet es auf der Metallfläche einen firnißartigen Ueberzug, wodurch die metallischen Theile vor Oxydation geschützt

---

sinnreichen Kunstgriffes bedient. Man läßt das Rohr (Fig. 331), worin sich der Docht befindet, in eine hohle Metallkugel endigen, die einen etwas größeren Durchmesser besitzt und etwas dick ist. So lange die Strahlen des brennbaren Dampfes nur schwach aus den Oeffnungen o hervordringen, erheben sich die Flämmchen sogleich vertikal, so daß die darüber befindliche Kugel stark erhitzt wird. Von der Kugel wird die Wärme zum inneren Rohr geleitet, wodurch ein reichlicheres Verdampfen der den Docht benetzenden Flüssigkeit veranlaßt wird. Dringt aber der Dampf reichlicher aus den Oeffnungen hervor, so entfernt sich die Richtung der Flamme mehr von der Achse, die Kugel wird in Folge dessen weniger erhitzt, auch das innere Rohr wird sich abkühlen und so die Verdampfung des brennbaren Dampfes abnehmen.

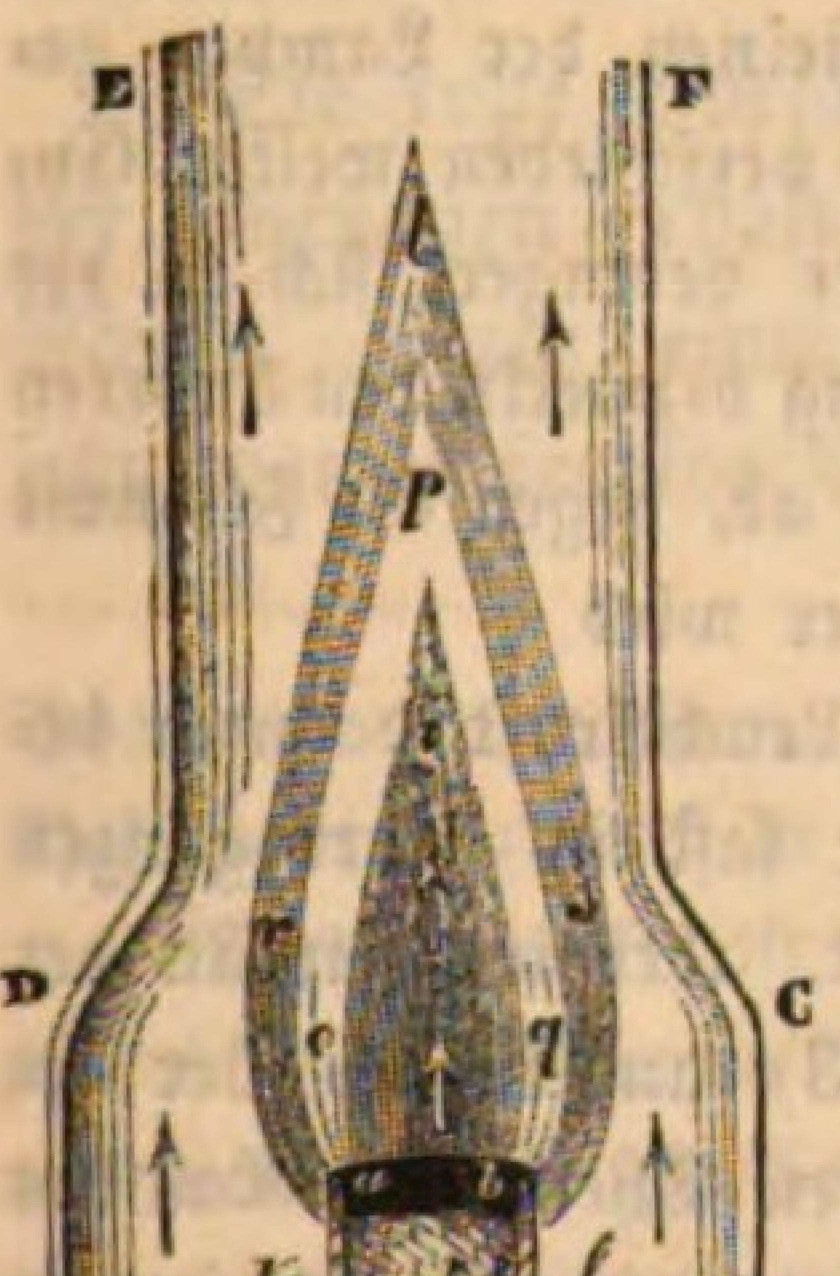


Fig. 332.

Man erhält bei einer Oellampe keine Flamme von beträchtlicher Ausdehnung mittelst eines baumwollenen Dochtes, der nur einfach in das Oel taucht. Da die atmosphärische Luft nur im äußeren Umfange der Flamme Zutritt hat, so kann man ihr keine bedeutende Größe geben, ohne daß nicht die Flamme rußend wird, weil der Kohlenstoff des Oeldampfes nur unvollständig zersetzt wird. Sobald man sich aber geflochtener baumwollener ringförmiger Dochte abcd (Fig. 332) bedient, die in einem Metallringe kmgefhln, der mit dem Oelbehälter in Verbindung ist, gehalten werden, so lassen sich die Flammen beliebig groß erhalten. Die Flamme selbst ist dann ringförmig; die Luft kommt jetzt mit ihr nicht bloß in ihrer äußeren Umgebung, sondern auch in ihrem Inneren in Berührung. Der Luftzutritt läßt sich dann noch vermehren, wenn man die Flamme mit einem gläsernen Kamin AEFB umgiebt, welcher sich einige Decimeter hoch über sie erhebt. Er bringt einen starken Luftzug hervor, der die Flamme nun von außen und von innen umgiebt, weshalb man dieser Art Lampen den Namen Lampen mit doppeltem Luftzuge gegeben hat. Die Gestalt des gläsernen Kamins oder Schorn-

werden; außerdem löst der flüssige Borax die auf den zu löthenden Metallflächen etwa befindlichen Oxydtheile auf. Preßt man dann die beiden Theile auf einander, so wird mit dem überflüssigen Loth auch der Borax herausgepreßt.

---

steins und seine Anordnung in Bezug auf die Flamme sind von großem Einfluß auf die Stärke und Länge derselben. An einer gut construirten Lampe muß sich der gläserne Schornstein heben und senken lassen; man bestimmt dann durch Probiren die Stellung, bei der die Lampe am hellsten brennt und die Kohle am vollständigsten verbrannt wird. Ist der Zug zu stark, so wird die Flamme zwar sehr stark leuchtend, da aber die Verbrennung in einem zu kleinen Raume vollständig vor sich geht, so erlangt dann die Flamme nicht die gehörige Ausdehnung. Ist der Zug aber zu schwach, so wird die Flamme zu stark, weil sich die brennbaren Gase dann hoch erheben, bevor sie die zu ihrer vollständigen Verbrennung erforderliche Menge Sauerstoff antreffen. Die Flamme ist dann wenig leuchtend und rußend.

Die Gestalt, die man den gläsernen Schornsteinen der Lampen gewöhnlich giebt, besteht in einer Verbindung zweier verschieden weiter Cylinder; unten befindet sich der weitere Cylinder, er verengert sich in der mittleren Höhe der Flamme CD. Diese Verengerung bezweckt, den äußeren Luftstrom von seiner gerade aufsteigenden Richtung ab, gegen die Flamme zu lenken, in der dadurch die Verbrennung lebhafter wird.

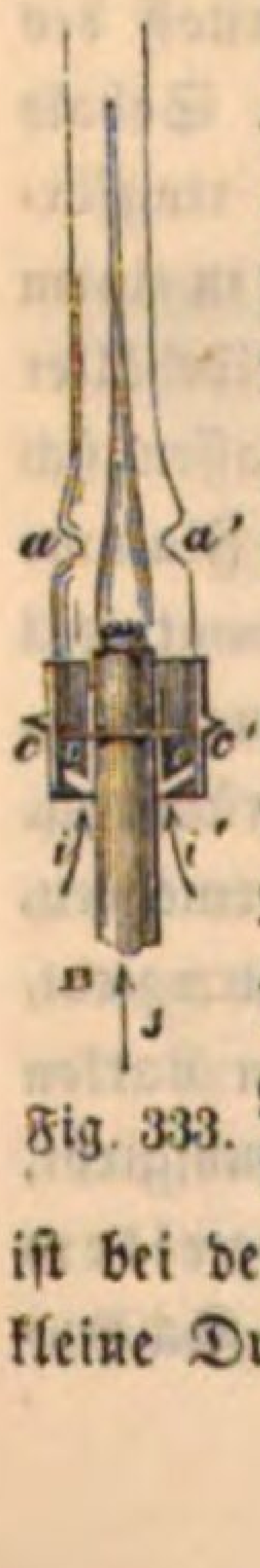


Fig. 333.

Bei gewissen Lampen hat man die Leuchtkraft dadurch beträchtlich vermehrt, daß man dem Kamine fast in seiner ganzen Höhe nahe zu denselben Durchmesser giebt, aber im Niveau der Flamme eine Einschnürung aa′ (Fig. 333) anbringt. Der bedeutende Durchmesser, den man dem unteren Theile des Kamins giebt, bringt einen starken Zug hervor, und die Einschnürung führt dann einen raschen Strom heißer Luft der Flamme zu.

Wenn der Docht einer Oellampe nicht verkohlt werden soll, so muß er bis oben hin stets hinreichend mit Oel getränkt sein; wenn aber das meiste Oel verbrannt ist, so wird dann auch der Docht weniger vollständig getränkt und der Docht dann verkohlt; seine Capillar-Canäle werden verändert, der flüssige Brennstoff gelangt nicht mehr bis zum obersten Theile, wodurch die Leuchtkraft der Lampe beträchtlich vermindert wird. Dieser Uebelstand ist bei den Carcel'schen Lampen vermieden; in diesen setzt ein Uhrwerk kleine Druckpumpen in Bewegung, die stets mehr Oel bis zur Spitze des

Der Borax wird hauptsächlich beim Löthen von Gold und Silber angewandt. Beim Löthen von Kupfer und Messing bedient man sich des Colophons oder des Salmiaks. Diese beiden Substanzen wirken auf die dem Metall anhängenden Oxyde reducirend.

Der gewöhnliche Borax $NaO + 2BO^3 + 10HO$ ist unbequem zum Löthen wegen seines starken Aufblähens, bevor er in feurigen Fluß kommt, und wegen des damit verbundenen Verlustes. Man zieht deshalb den oktaëdrischen Borax vor, der nur halb so viel Wasser als der gewöhnliche enthält.

§ 487. In früheren Zeiten kam aller Borax aus Indien, China, Persien und Peru, wo man ihn durch Abdunsten kleiner Salzseen erhielt. Dieser Borax wurde in Europa unter dem Namen roher Borax oder Tinkal eingeführt; er wurde dann der sogenannten Raffination unterworfen. Jetzt wird ein großer Theil des verbrauchten Borax aus toskanischer Borsäure und künstlichem kohlensauren Natron bereitet.

Die rohe Borsäure, sowie sie durch Abdampfen des Wassers der Suffionen erhalten wird, enthält nur 74 bis 83% krystallisirte Säure. Nach einmaligem Umkrystallisiren enthält sie nur noch sehr wenig fremde Substanzen. Auf 1000 Kil. Borsäure nimmt

---

Dochtes emportreiben, als dort verbrannt wird. Das überflüssige Oel fließt wieder zurück in den Behälter.

Man bemerkt oft in alten Baumwolldochten, daß sie in Oellampen nur schlechte Dienste leisten. Dies rührt daher, daß die Holzsubstanz, aus der die Dochte bestehen, eine freiwillige Veränderung erlitten hat, die mehr oder weniger vollständig die Capillar-Canäle zerstört hat. Das Oel steigt dann viel schwieriger in den veränderten Dochten empor, sie verkohlen rasch und die Lampe leuchtet schlecht.

Bläst man mit einem Löthrohr in die Flamme einer Weingeistlampe oder einer Kerze, so wird die erhaltene Flamme der von Lampen mit doppeltem Luftzuge sehr ähnlich; der innere Luftstrom wird hier durch das Blasen mit dem Löthrohre hervorgebracht. Die Oxydationsflamme liegt in der Spitze c, und die Reductionsflamme zwischen a und b. Zu Reductionsversuchen giebt man dem Löthrohr nur eine sehr kleine Oeffnung, um nicht viel Sauerstoff mit der Luft ins Innere der Flamme zu bringen.

man 1200 Kil. kohlensaures Natron und etwa 2000 Kil. Wasser. Die Mutterlaugen einer früheren Operation oder die Verdichtung des zur Heizung angewandten Dampfes liefern einen Theil des Wassers.

Man macht zuerst im Kessel A (Fig. 334), der mit Blei gefüttert ist, eine Lösung von kohlensaurem Natron. Auf den Boden

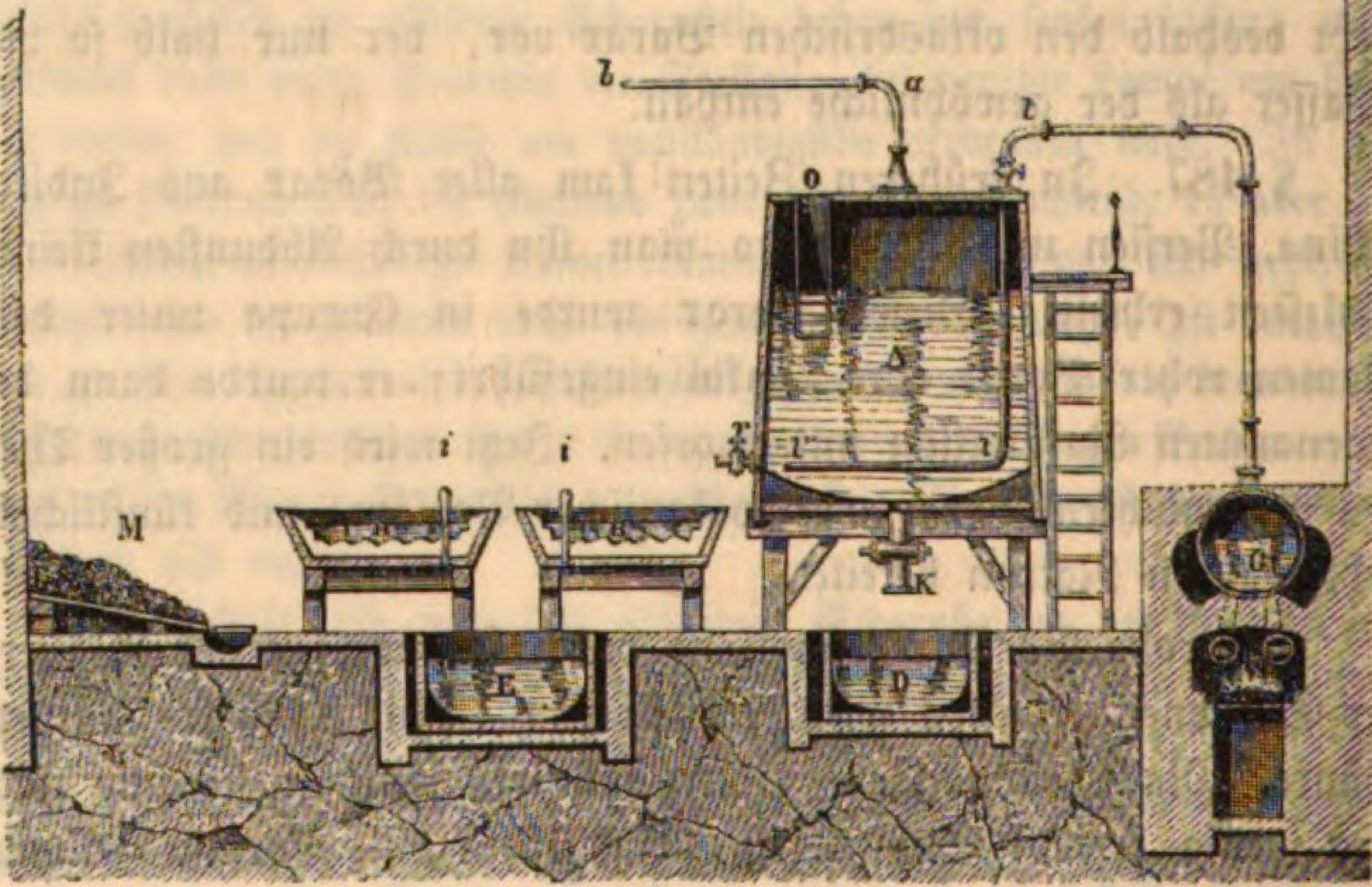


Fig. 334.

des Kessels läßt man Wasserdampf strömen, der sich aus einem Hochdruck-Dampfkessel G entwickelt. Ein Hahn t gestattet die beliebige Regulirung des einströmenden Dampfes. Das Dampfrohr ist am Boden des Bottichs in einen horizontalen Kreis gebogen, die zahlreichen Löcher, von denen es durchbohrt ist, gestatten dem Dampfe den Austritt. Ist das kohlensaure Natron gelöst und die Temperatur der Lösung allmählig auf 100° gestiegen, so fügt man allmählig in kleinen Portionen von 4—5 Kil. die Borsäure zu, so daß durch die entweichende Kohlensäure kein Uebersteigen der Flüssigkeit stattfinden kann. Der Kübel wird fast ganz bedeckt gehalten, um einem Wärmeverluste vorzubeugen. Ist endlich alle Borsäure eingetragen, so erhitzt man die Flüssigkeit von Neuem und bringt die Temperatur allmählig auf 104—105°. Man hört nun auf mit Zuleitung von Wasserdampf und läßt die

Flüssigkeit 12 Stunden lang absetzen. Es bildet sich ein Absatz von unlöslichen Substanzen am Boden des Kübels. Man zieht dann die klare Lösung durch den Hahn r in die hölzernen, mit Blei gefütterten Krystallisationsgefäße ab.

Nach beendeter Krystallisation läßt man die Mutterlaugen in die gußeisernen Behälter E mittelst der Spunde i ab. Man macht dann die Krystalle mit eisernen Meißeln los, legt die Krystallplatten zum Abtropfen auf die geneigte Ebene M; die abfließende Mutterlauge sammelt sich in einem besonderen Behälter.

Der im Kübel A entstandene Absatz wird durch das weite Abzugsrohr K entleert; er fällt in den gußeisernen Behälter D, aus dem man ihn dann wieder hervorzieht, um ihn auszuwaschen.

§ 488. Der so erhaltene Borax kann so noch nicht in den Handel geliefert werden, nicht sowohl weil er noch nicht hinreichend rein wäre, als vielmehr nur deshalb, weil die Krystalle noch nicht den Grad von Festigkeit besitzen, den die Consumenten verlangen. Man raffinirt ihn noch einmal, indem man ihn nochmals sehr langsam krystallisiren läßt, wodurch man ein festeres Salz erhält.

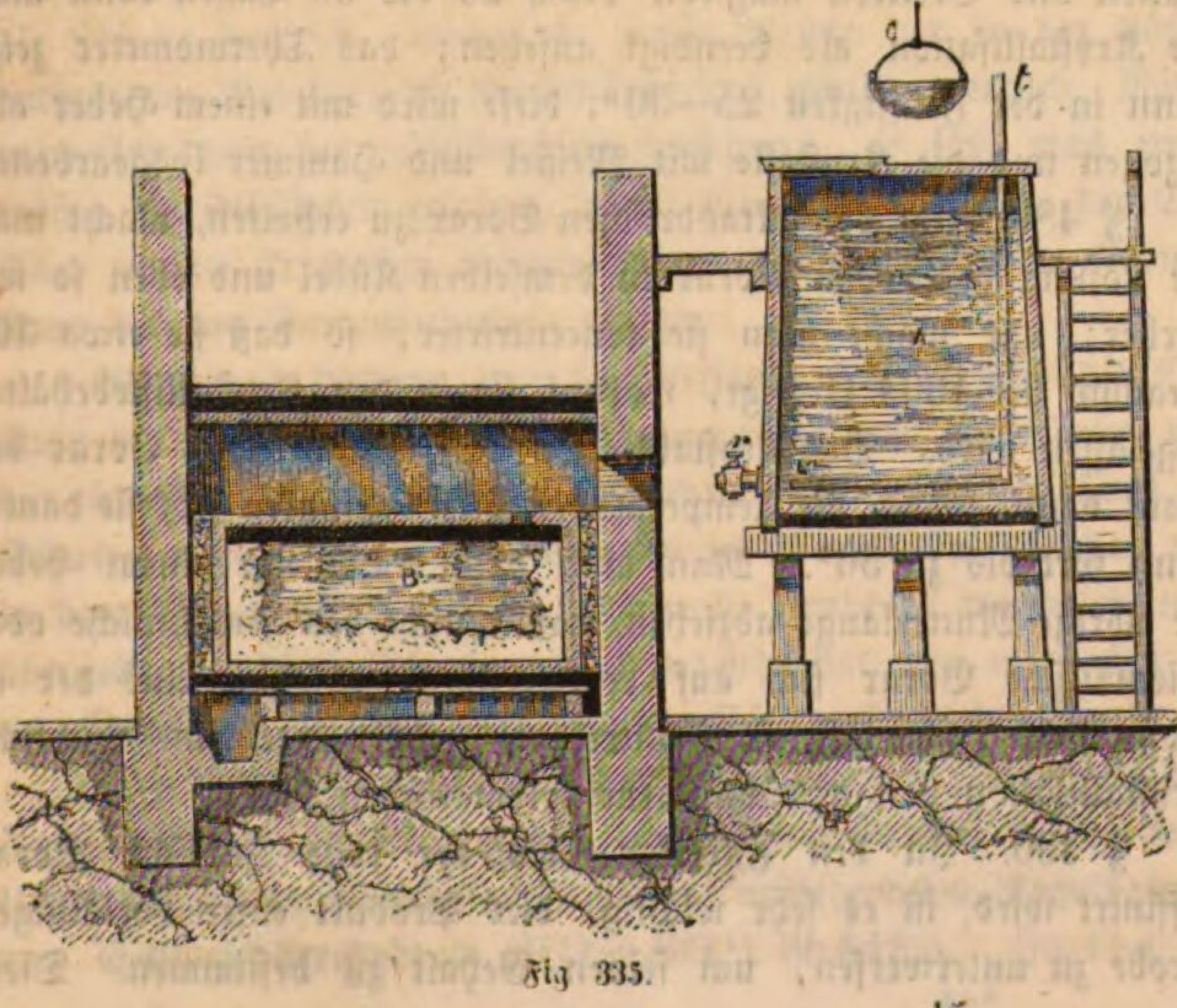


Fig 335.

Der Borax wird in einem großen Kübel A (Fig. 335), der mit Blei gefüttert ist, aufgelöst; etwa 9000 Kil. Borax mit der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser. Man erhitzt mittelst Wasserdampf, der vom Dampfkessel auf den Boden des Kübels geleitet wird. Das Salz wird in einen Korb von Eisenblech C gebracht, den man an einer Kette eben bis unter die Oberfläche des Wassers im Kübel herablassen kann. Die Flüssigkeit wird im Verhältnisse, wie sich mehr Salz in ihr auflöst, dichter, und sinkt auf den Boden des Kübels nieder. Sobald der Borax im Korbe gelöst ist, füllt man eine neue Portion in ihn ein. Auf jeden Centner Borax fügt man der Lösung 8 Kil. krystallisirtes kohlensaures Natron zu. Wenn dann die Lösung bei etwa 100° C, wobei diese Lösung geschieht, 21° Baumé zeigt, so läßt man die siedend heiße Lösung in den großen Krystallisirbehälter B ab, der an einem sehr ruhigen Orte aufgestellt werden muß, um zu verhüten, daß Erschütterungen seine Krystallisation stören. Man sucht die Abkühlung möglichst langsam stattfinden zu lassen, indem man den Kübel bedeckt erhält und auch wohl seine Wände mit Strohmatten und Brettern umgiebt. Nach 25 bis 30 Tagen kann man die Krystallisation als beendigt ansehen; das Thermometer zeigt dann in der Flüssigkeit 25—30°; diese wird mit einem Heber abgezogen und die Krystalle mit Meißel und Hammer losgearbeitet.

§ 489. Um den oktaëdrischen Borax zu erhalten, macht man die Lösung des rohen Borax in demselben Kübel und eben so wie vorher; nur macht man sie concentrirter, so daß sie etwa 30° Beaumé bei 100° C zeigt, worauf sie in den Krystallisirbehälter abgelassen wird. Die Krystallisation des oktaëdrischen Borax beginnt dann, sobald die Temperatur auf 79° gesunken ist; sie dauert dann fort bis zu 56°. Man muß dann rasch mit einem Heber die übrige Mutterlauge abziehen, damit nicht der gewöhnliche oder prismatische Borax sich auf dem ersteren absetze. Aus der in große Becken abgelassenen Mutterlauge erhält man eine reichliche Krystallisation von gewöhnlichem prismatischen Borax.

§ 490. In den Fabriken, wo der rohe Indische Borax raffinirt wird, ist es sehr wichtig, dies Produkt einer vorläufigen Probe zu unterwerfen, um seinen Gehalt zu bestimmen. Diese

Probe ist auf alkalimetrischem Wege leicht auszuführen (§ 440). Diese Methode stützt sich darauf, daß die Borsäure, in welcher Menge sie auch zugegen sein mag, die blaue Lasmustinktur nur weinroth färbt, während der geringste Ueberschuß von Schwefelsäure diese Tinktur sogleich zwiebelroth färbt. Wenn man also eine mit Lakmustinktur gefärbte Boraxlösung allmählig mit mehr und mehr Schwefelsäure versetzt, so wird die Lösung die weinrothe Farbe behalten, so lange noch etwas borsaures Natron unzersetzt in der Lösung enthalten ist. Sobald die letzten Reste desselben durch die Schwefelsäure zersetzt und in schwefelsaures Natron verwandelt sind, so wird dann die geringste Menge von Schwefelsäure, im Ueberschusse zugesetzt, das Weinroth in das Zwiebelroth verwandeln.

Die Arbeit wird in folgender Weise ausgeführt: Man löst 15 Gr. Borax in 50 Cubikcentimeter heißem Wasser, färbt die Flüssigkeit ein wenig mit Lakmus und gießt nun aus einer graduirten Bürette nach und nach die Normalsäure zu, bis das Zwiebelroth erscheint. Man bemerkt sich die Zahl der zugesetzten Theilstriche. Hiebei ist jedoch auf folgendes wohl zu achten: So lange die Lösung heiß ist, macht die große Menge der in der Lösung enthaltenen Borsäure die Farbenänderung minder merklich. Nähert man sich dann der vollständigen Zersetzung, so läßt man zweckmäßig die Flüssigkeit erkalten, damit die größere Menge der Borsäure sich in Krystallen absetzen könne, worauf man die Normalsäure bis zur Farbenänderung zusetzt.

Allerdings hindern das schwefelsaure Natron und die Borsäure die Reaction der Schwefelsäure auf Lakmus ein wenig; man hat indessen durch Versuche gefunden, daß etwa ½ Theil der Bürette genügt, um dies Hinderniß zu überwinden, so daß man in dem Augenblicke, wo die weinrothe Farbe in die zwiebelrothe übergeht, ½ Theil Säure zu viel zugesetzt hat, den man also von der Gesammtmenge der verbrauchten Säure abzuziehen hat.

Das Aequivalent-Gewicht des wasserfreien borsauren Natron, $NaO + 2BO^3$, ist 1259,6 und das relative Gewicht des zu seiner Umwandlung in schwefelsaures Natron erforderlichen Aequivalentes von Schwefelsäurehydrat ($HO + SO^3$) ist 612,5. In dem 100

Theile der Bürette erfüllenden Gesammtvolum der Normal-Schwefelsäure sind 5 Gr. Schwefelsäurehydrat ($HO+SO^3$) enthalten, die also 10,282 reinen wasserfreien Borax zersetzen kann.

Man unterwirft also stets 10,282 Gr. Borax der Prüfung, wozu er in etwa 50 Cubikcentimeter Wasser gelöst wird. Ist der Borax rein und wasserfrei, so muß man 100 Theile der Normalsäure zusetzen und man sagt dann, der Borax enthält 100 Procent wirklichen Borax. War der Borax reiner prismatischer Borax, so mußte er 50,2 Th. Säure erfordern, also 50,2% reinen Borax enthalten.

Noch größere Genauigkeit erlangt die Bestimmung, wenn man die Probe mehrmals wiederholt. Man löst dann 4mal 10,282 Gr. = 41,128 Gr. Borax in 200 Cubikcentimeter Wasser und wendet zu jedem Versuche ¼ des Gesammtvolums der Lösung an,

§ 491. Man kennt noch eine zweite Verbindung von Borsäure mit Natron. Sie wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Borax mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron. Man löst die Masse in siedendem Wasser, worauf sich Krystalle ausscheiden, deren Zusammensetzung der Formel entspricht: $NaO+BO^3-8HO$.

Unterschwefligsaures Natron.

§ 492. Dieses Salz hat durch seine Anwendung in der Daguerrotypie eine gewisse Wichtigkeit erlangt. Man bedient sich desselben, um das Silbersalz von der Platte zu entfernen, was beim Verweilen derselben in der Camera obscura noch unverändert geblieben ist. Chlor-, Brom- und Jod-Silber werden nämlich mit Leichtigkeit von unterschwefligsaurem Natron aufgelöst.

Man erhält das unterschwefligsaure Natron durch Auflösung von Schwefel in einer heißen und concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron bis zur Sättigung. Beim Verdunsten erhält man aus der Lösung große durchsichtige Krystalle, die der Formel entsprechen: $NaO+S^2O^2+5HO$. Beim Erhitzen schmilzt dies Salz zuerst in seinem Krystallwasser; bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich dem Salze ohne weitere Zersetzung all sein Wasser entziehen. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und es bildet sich schwefelsaures Natron nebst Schwefelnatrium.

Verbindung des Natrium mit Chlor.

§ 493. Chlor und Natrium bilden mit einander nur eine einzige Verbindung, unser gewöhnliches Kochsalz. Das Chlornatrium findet sich im Meerwasser in großer Menge, woraus auch ein bedeutender Theil des im häuslichen Leben verbrauchten, sowie des technisch verwandten Salzes gewonnen wird. Es führt deshalb in Ländern, wo diese Gewinnung des Salzes stark betrieben wird, den Namen Seesalz. Es findet sich aber auch in bedeutenden Massen im Inneren der Erde, Flötze oder Stöcke bildend; das so gewonnene Salz führt den Namen Steinsalz.

Das Chlornatrium ist in kaltem und in heißem Wasser fast gleich löslich. Seine Löslichkeit stellt sich auf der obigen Tafel (§ 367) in einer geraden Linie dar, die sehr wenig gegen die Achse der Temperaturen geneigt ist. 100 Th. Wasser lösen 37 Th. Kochsalz, so daß also eine gesättigte Lösung 27% Salz enthält.

Das Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, die bei rascher Verdunstung sehr klein bleiben; sie häufen sich dann meistens so aneinander, daß vierseitige, innen hohle Pyramiden entstehen, deren Wände treppenförmig erscheinen, weil die Reihen der kleinen

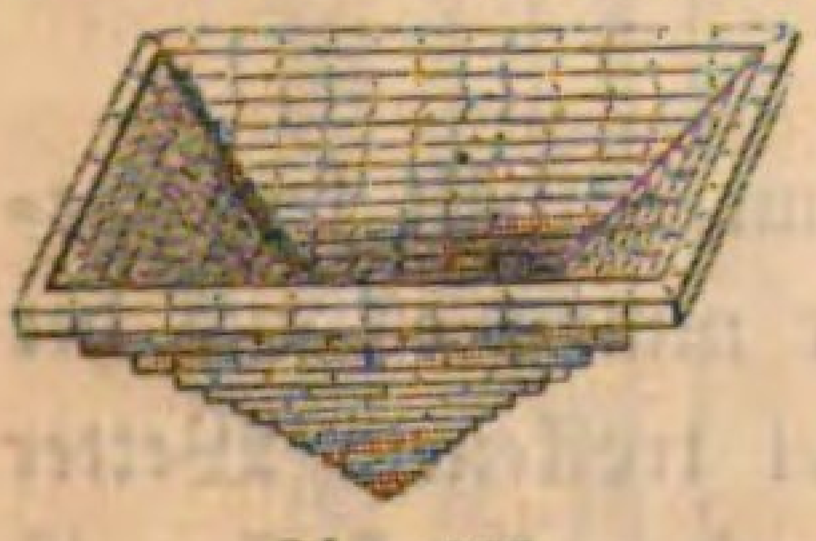


Fig. 336.

Würfel gegen die Spitze der Pyramide zu stets etwas zurückgerückt erscheinen (Fig. 336). Man kann sich ihre Bildung folgendermaßen denken: Gesetzt es habe sich ein kleiner Würfel von Salz auf der Oberfläche der Lösung gebildet, der nun vermöge seines specifischen Gewichtes zu Boden zu sinken strebt; so wird er doch durch Capillarwirkung auf der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten (Fig. 337). Bald

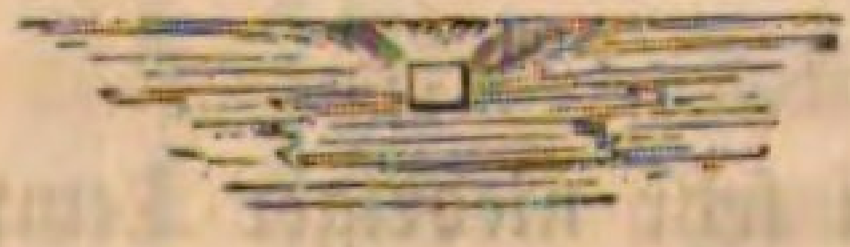


Fig. 337.

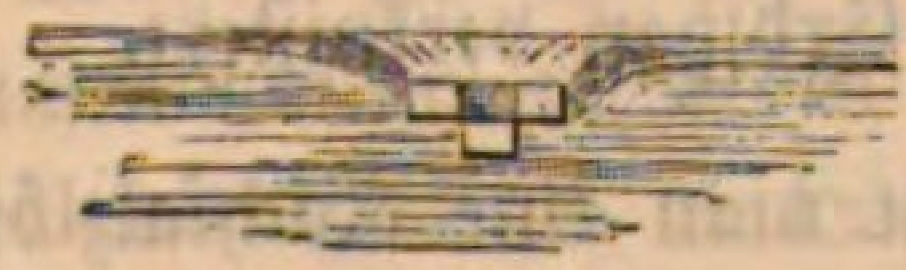


Fig. 338.

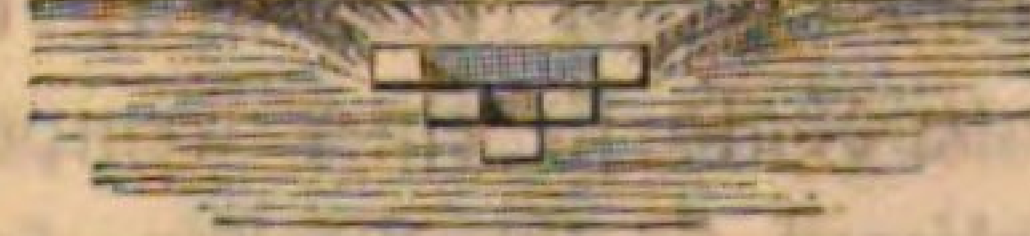


Fig. 339.

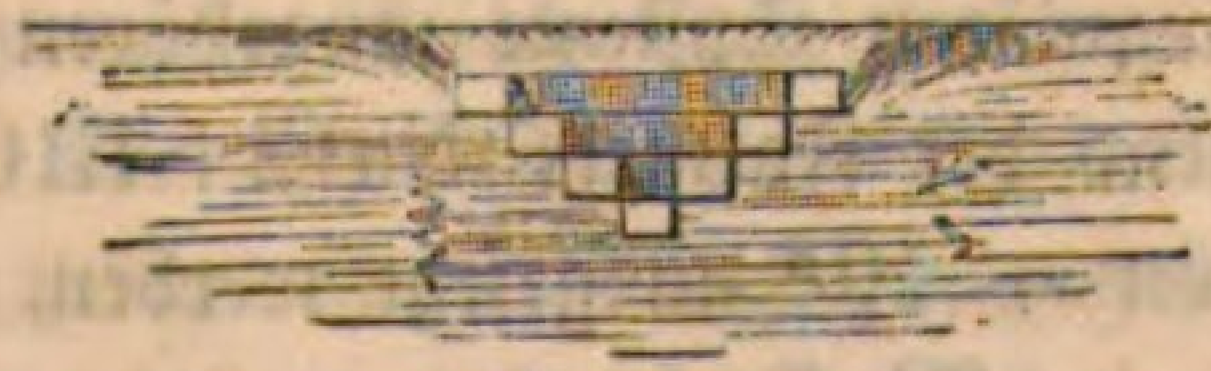


Fig. 340.

bilden sich neue Krystalle, die sich an den ersten und zwar nach seinen vier oberen horizontalen Kanten ansetzen. Das ganze System senkt sich tiefer in die Flüssigkeit (Fig. 338). Es gruppiren sich neue Krystalle um das erste Quadrat, die ein neues Quadrat bilden. So erhält die Krystallgruppe das Ansehen von Fig. 339. Nach dem Absatz des dritten Quadrates gestaltet es sich wie in Fig. 340 u. s. w. Es ist übrigens klar, daß sich die Krystalle vorzugsweise an der Oberfläche der Flüssigkeit entwickeln müssen; denn da das Salz in der Wärme wie in der Kälte gleich löslich ist, so scheidet es sich nicht in Folge einer Abkühlung der Flüssigkeit aus, sondern in Folge von Verdunstung, die nur an der Oberfläche der Flüssigkeit erfolgt. Wir nahmen oben an, daß stets nur eine einzige Reihe von kleinen Würfeln an den horizontalen Kanten des vorher gebildeten Quadrats entstände; es können sich aber auch 2, 3 oder 4 Reihen in derselben Horizontalebene bilden, sobald nur die Krystallgruppe nicht unmittelbar nach der Bildung der ersten Reihe tiefer einsinkt in die Flüssigkeit. Folglich kann das Verhältniß der Höhe der hohlen Pyramiden zur Größe ihrer Basis variiren, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger ruhig oder die Capillarwirkung mehr oder weniger stark war.

Das in Würfeln krystallisirte Chlornatrium enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Bei nassem Wetter nimmt es aus der Luft Wasser auf und wird dadurch feucht; bei trockenem Wetter giebt es dies Wasser wieder ab. In den großen Krystallen ist fast stets ein wenig Mutterlauge eingeschlossen zwischen den einzelnen Krystallschichten. Der Anwesenheit dieses Wassers schreibt man gewöhnlich die Eigenschaft des Kochsalzes zu, daß es bei raschem Erhitzen verknistert.

Läßt man eine Kochsalzlösung bei sehr niedriger Temperatur, z B. bei — 15° krystallisiren, so erhält man Krystalle, die nicht dem regulären Systeme angehören, und Wasser enthalten, entsprechend der Formel: $NaCl + 4HO$. Sobald sie einer Temperatur von — 10° ausgesetzt werden, verlieren sie ihr Wasser, selbst mitten im Wasser.

§ 494. Das Steinsalz bildet gewöhnlich Stöcke in den Schichten des Muschelkalks, der zur Gruppe der Trias gehört. Die Salzstöcke finden sich meistens eingelagert zwischen Schichten oder vielmehr in linsenförmigen Lagern von Gyps. Bisweilen ist das Steinsalz weiß und rein, und zeigt dann einen deutlichen Blätterdurchgang nach den Würfelflächen; bisweilen ist es gelb oder roth gefärbt durch Eisenoxyd.

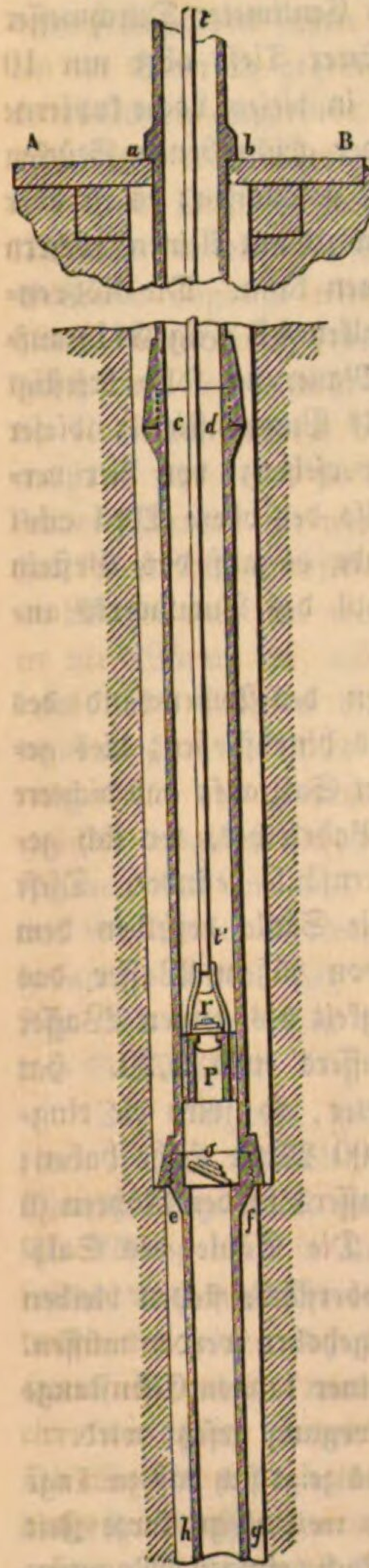


Fig. 341.

Wenn das Steinsalz rein genug ist, so fördert man es direct aus der Erde, entweder durch Tagebau, wenn es sich nahe an der Oberfläche findet, oder mittelst Anlage von Schachten und Stollen, wie bei Steinkohlenbergwerken. Das geförderte Salz wird auf Mühlen gemahlen. Die vorzüglichsten Steinsalzwerke sind die von Wieliczka in Polen und die von Cardona in Spanien.

Einige Arten von Steinsalz besitzen die auffallende Eigenschaft, während der Auflösung im Wasser schwach zu zerknistern, wobei sich gleichzeitig eine Gasentwickelung bemerken läßt. Dies Gas giebt sich als reines Wasserstoffgas zu erkennen; es war mitten im Salze unter einem starken Drucke eingeschlossen, sobald bei der Lösung des Salzes in Wasser die Wände des Krystalls hinreichend dünn geworden sind, so zersprengt es mit Geräusch die Wände der Höhlungen, die es enthalten.

Wenn das natürliche Salz aber unrein ist, so muß es durch Auflösung und Krystallisiren gereinigt werden. Die Auflösung geschieht meistens in den Gruben selbst. Man

treibt von der Oberfläche bis etwa in die Mitte des Salzstockes ein Bohrloch nieder, dem man etwa 15 Centimeter Durchmesser in den ersten 30—40 Metern, bei größerer Tiefe aber nur 10 Centimeter Durchmesser gieb. Man hängt in diesem Loche kupferne Röhren auf, die aus mehreren aneinander geschrobenen Stücken bestehen. Das untere Ende des Rohrs ist geschlossen; es ist aber 2—3 Meter vom unteren Ende nach oben zu mit kleinen Löchern durchbohrt, durch die das Wasser einströmen kann. Die Röhrensäule wird oben an einem sehr starken Balken AB (Fig. 341) aufgehängt, der wiederum in einer starken Mauerung solid befestigt ist. Ein Theil cdef des Rohrs dient als Pumpenstiefel; dieser ist bei cf mit einem vorstehenden Rande versehen; von hier verengert sich das Bohrloch, so daß sich also der obere Theil cdef des Rohrs mit jenem vorstehenden Rande ef auf das Gestein stützt. Eben da wird auch das feste Ventil des Pumpwerks angebracht.

Man läßt dann das Wasser zwischen der Außenwand des Rohrs und der Innenwand des Bohrloches hinabfließen; dies gelangt so zu dem Steinsalzstock und löst dort Salz auf; das dichtere Salzwasser zieht sich auf den Boden des Bohrloches, wo sich gerade die offene untere Mündung der Röhrensäule befindet. Diese Säule erfüllt sich mit Salzwasser, bis die Säule desselben dem Drucke der äußern ringförmigen Säule von süßem Wasser das Gleichgewicht hält. Setzen wir die Dichtigkeit des reinen Wasser zu 1,00, so ist die des gesättigten Salzwassers etwa 1,20. Hat also das Bohrloch eine Tiefe von 200 Meter, so wird die ringförmige Säule von süßem Wasser auch 200 Meter Höhe haben; während sich die innere Säule des Salzwassers in den Röhren zu $\frac{1,00}{1,20} . 200^m = 166$ Meter erheben wird. Die Säule des Salzwassers wird also 34 Meter unter der Erdoberfläche stehen bleiben und bis zu dieser Höhe mittelst der Pumpe gehoben werden müssen. Der Kolben P der Pumpe wird am Ende einer langen Eisenstange befestigt, die von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt wird.

Während der ersten Zeit des Betriebes zeigt sich das zu Tage geförderte Wasser nicht mit Salz gesättigt, weil es zu kurze Zeit mit dem Steinsalz in Berührung war. Nach einigen Monaten,

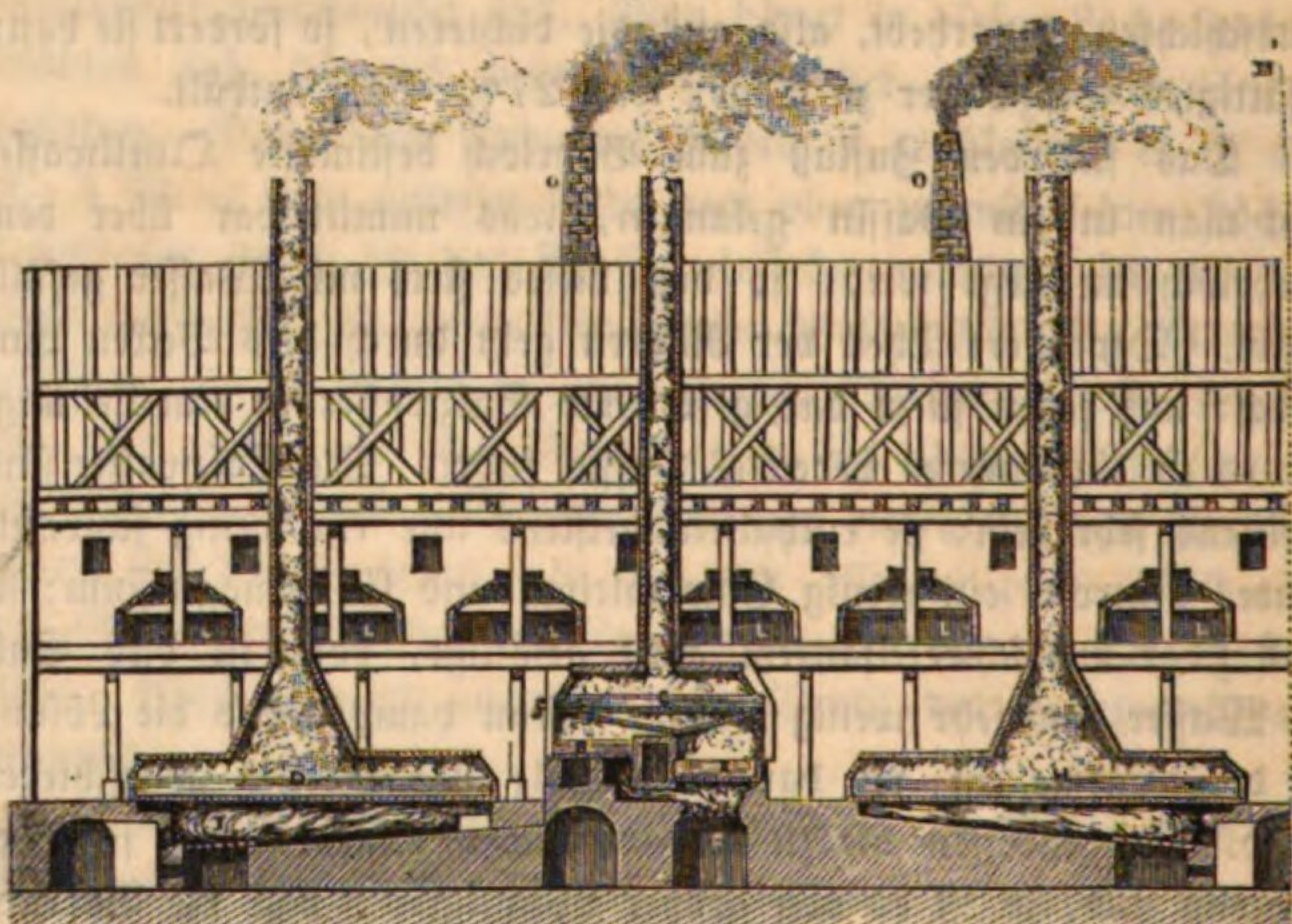
wo sich große Höhlungen im Steinsalzstocke gebildet haben, ist dem zufließenden süßen Wasser Gelegenheit zum längeren Verweilen im Steinsalz gegeben; da die Pumpe nur die tieferen Flüssigkeitsschichten emporhebt, also auch die dichteren, so fördert sie dann gesättigtes Salzwasser zu Tage, was 27% Salz enthält.

Das für den Zufluß zum Bohrloch bestimmte Quellwasser läßt man in ein Bassin gelangen, was unmittelbar über dem Bohrloch angelegt wird, so daß dieses stets mit Wasser gefüllt bleibt. Der obere Theil der Röhren geht durch dies Becken hindurch; aus jenen fließt das geförderte Salzwasser in eine Leitung, die es in ein anderes bedecktes Bassin führt. Die Salzwasser sind meistens sehr rein; sie enthalten meistens nur ein wenig schwefelsaures Natron, ein wenig Chlorcalcium und Chlormagnesium; sie sind zwar mit schwefelsaurem Kalk gesättigt, doch ist dies Salz in Wasser nur sehr wenig löslich. Man dampft also die Lösung in der Wärme ein, wo dann das Salz in Krystallen abgeschieden wird. Da indessen die zu verdampfenden Wassermassen sehr bedeutend sind, so ist es von großer Wichtigkeit, daß die Vorrichtungen für das Abdampfen zweckmäßig eingerichtet sind, um die größest mögliche Ersparniß an Brennmaterial zu gestatten. Die Figuren 342 und 343 zeigen einen Theil des Gebäudes, worin auf der Saline Rottenmünster in Würtemberg die Salzsoole eingedampft wird. Fig. 343 zeigt den Grundriß des Gebäudes. Fig. 342 zeigt einen vertikalen Durchschnitt nach der Linie XY des Grundrisses.

Die Salzsoole gelangt aus dem bedeckten Bassin zuerst in einen großen Eisenblechkessel C mit flachem Boden, der durch den Dampf erhitzt wird, der sich aus den Kesseln A und B entwickelt. Die Lösung wird so auf etwa 100° erhitzt, worauf man sie in die beiden Abdampfkessel oder Pfannen A und B gelangen läßt, von denen der eine, A, durch den unmittelbar darunter liegenden Heerd F geheizt wird, den man mehrmals unter dem Kessel circuliren läßt, bevor man ihn ins Kamin O entweichen läßt. Die Soolen werden im Sieden rasch abgedampft, und das Verdampfte durch neue aus dem Kessel C hinzugelassene Flüssigkeit ersetzt. Man dampft dann soweit ein, daß sich auf der Ober-

fläche eine Krystallhaut bildet. Ein großer Theil der fremden Salze, vorzüglich ein Doppelsalz aus den schwefelsauren Salzen

Fig. 342.



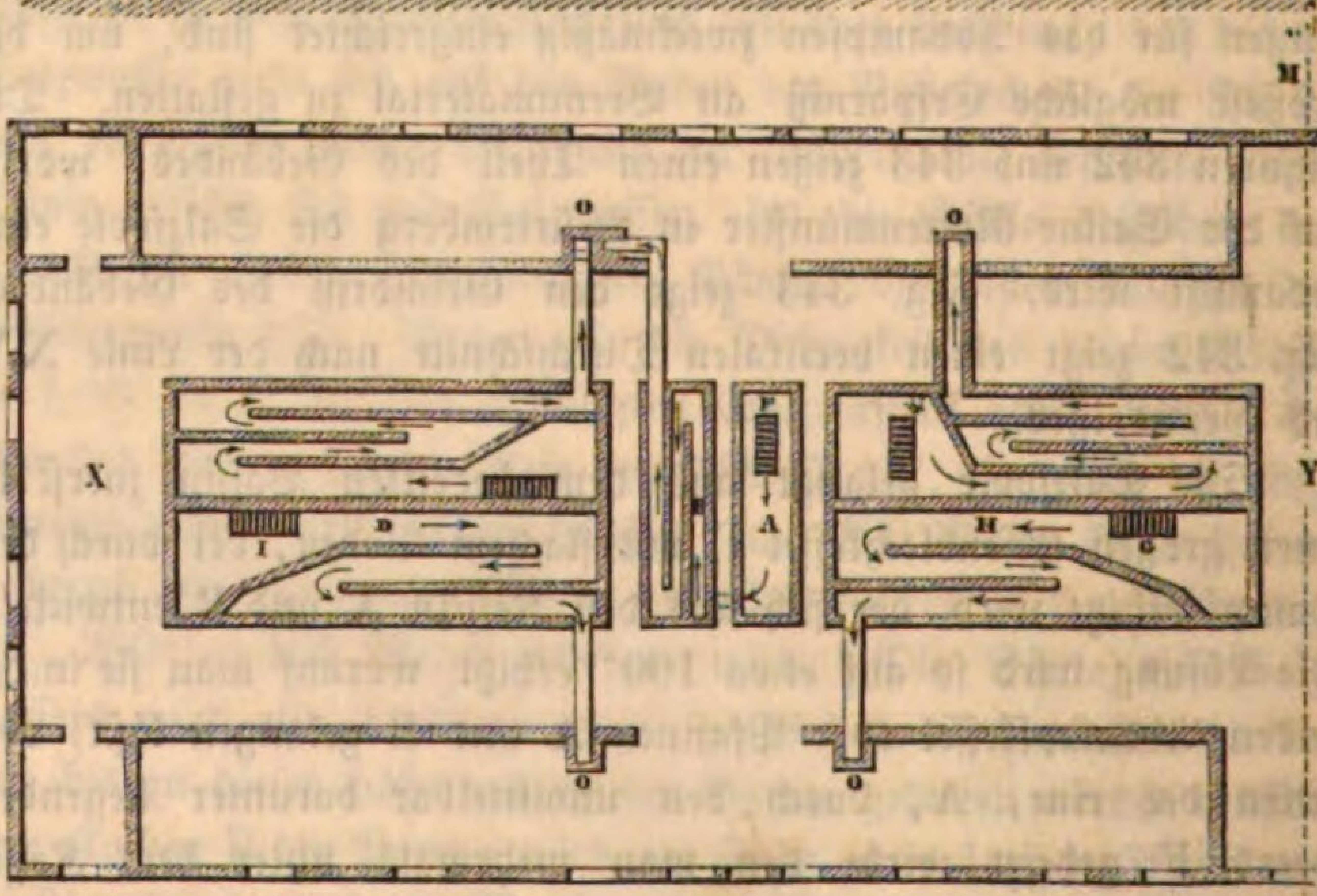


Fig. 343.

von Kalk und Natron, wird dann abgeschieden und hat sich als feste Kruste an den Wänden des Kessels abgesetzt. Wir sagten

vorher, daß der Kessel C nur durch den Dampf geheizt wird, der von den Abdampfkesseln A und B entwickelt wird; dabei hat man aber Sorge zu tragen, daß das durch Verdichtung des Wasserdampfs unter dem Boden des Kessels C angesammelte Wasser nicht wieder in die unteren Kessel zurückfließen kann. Zu diesem Zwecke werden diese letzteren mit den beiden Dächern de, df, bedeckt, die aus kleinen Holzplatten bestehen, welche nicht dicht an einander schießen, aber geneigt über einander liegen. Das verdichtete Wasser fließt auf diesen Dächern ab in eine Rinne, die es fortleitet.

Die concentrirten Soolen der Kessel A und B werden dann in andere größere Kessel, H, D, gebracht, die durch Heerde geheizt werden, und unter denen man den Rauch erst einige Male circuliren läßt, um die entwickelte Wärme möglichst vollständig zu benutzen. In diesen erfolgt dann die Krystallisation des Salzes. Ein Arbeiter zieht fortwährend mit einer Harke das krystallisirte Salz nach dem Rande des Kessels, wo es auf einer kleinen geneigten Ebene abtropft; durch dies Harken wird die Krystallisation in der Flüssigkeit stets gestört, also auch die Bildung großer Krystalle und das Einschließen von Mutterlauge in ihnen zweckmäßig verhindert. Die vom Salze abtropfende Mutterlauge fließt wieder zurück in den Kessel. Im Verhältniß wie der Stand der Flüssigkeit in den Krystallisirkesseln H, D sinkt, läßt man aus den Kesseln A und B neue Flüssigkeit nach, so daß die Krystallisation ununterbrochen fortgeht. Erst wenn die Kruste auf dem Boden des Kessels, der sogenannte Pfannenstein, jenes schwefelsaure Doppelsalz von Kalk und Natron, eine so bedeutende Dicke erlangt hat, daß die Wärmeleitung dadurch erschwert wird, unterbricht man das Abdampfen und leert die Mutterlauge aus, die bei weiterem Abdampfen ein durch die zerfließlichen Salze stark verunreinigtes Kochsalz liefern würde.

Die Kessel werden mit großen Lattendächern überdeckt, welche dann in die auch aus hölzernen Planken gebauten Kamine K die entwickelten Dämpfe ausströmen lassen. Den Kaminwänden entlang sind Rinnen angebracht, um das Wasser aufzufangen, was an ihnen verdichtet und nach außen geleitet wird.

Das aus den Krystallisirkesseln (Pfannen) hervorgezogene Salz muß nun getrocknet werden. Das geschieht in einer parallelen Reihe von hölzernen Schränken (Fig. 342), die in einer oberen Etage quer durch das Gebäude hindurchgehn. Fig. 344 zeigt einen solchen Schrank im Querschnitte. Das feuchte Salz wird auf das Lager A B gebracht, welches aus einer großen Anzahl kleiner nebeneinander befestigter Brettchen besteht, die durch kleine Zwischenräume immer etwas von einander entfernt sind. Die Schränke werden also durch dies Lager in zwei Abtheilungen geschieden, in deren obern man warme Luft eintreten läßt, die durch das feuchte Salz hindurchstreicht, ihm Feuchtigkeit entzieht, und dann in einen Schornstein entweicht. Der obere Theil dieser Schränke läßt sich wie ein Pult öffnen, damit man das Salz bequem hinein und heraus bringen kann.

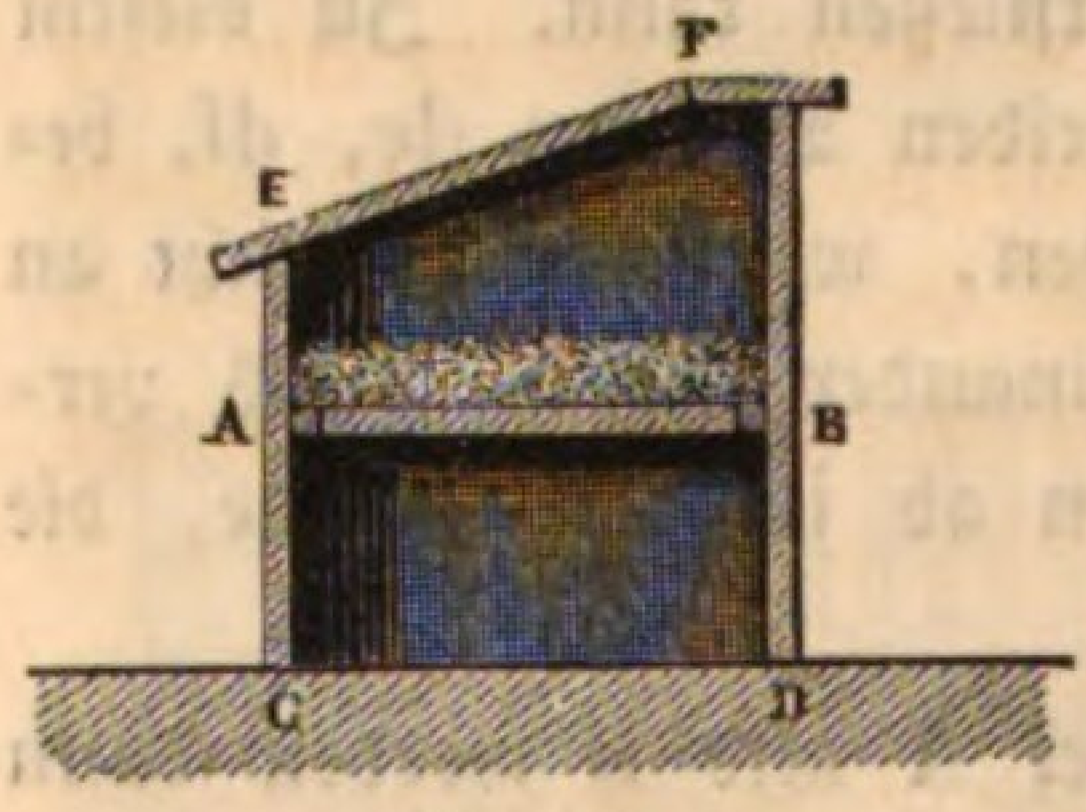
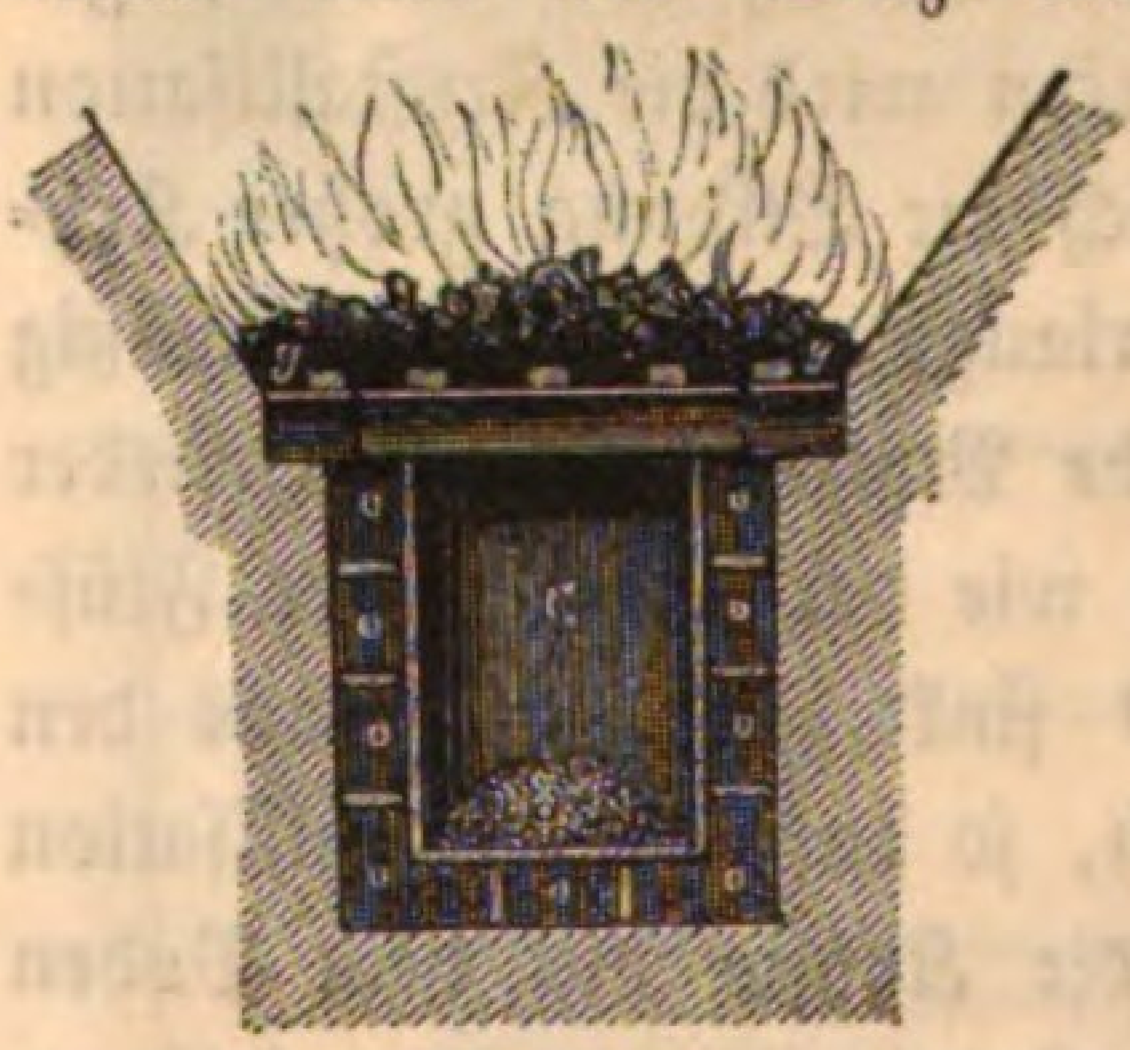


Fig. 344.

Die zum Trocknen bestimmte Luft wird durch Abdampfheerde geheizt. Diese Luft dringt durch gußeiserne Röhren ein, die mehrmals unter dem Roste hindurch gehen, dem sie als Stütze dienen (Fig. 345), von wo dann die heiße Luft in obere Abtheilung des Trockenschranks einströmt. Eine andere Portion von Luft wird erhitzt, indem sie durch die Räume o hindurchgeht, die in dem gußeisernen Kasten angebracht sind, von dem der Aschenfall C umgeben wird.


Fig. 345.

Das Salz kommt völlig trocken aus den Trockenschränken und wird dann in den Handel geliefert.

§ 495. Da wo sich bedeutende Steinsalzstöcke in der Erde befinden, pflegen meistens in der Nachbarschaft Salzquellen zu entspringen, die man bisweilen vortheilhaft zur Kochsalz-Gewinnung benutzt. Solche Salzmassen sind niemals mit Salz gesättigt, weil sie, ehe sie zu Tage kommen, durch verschiedene Erd-

schichten emporbringen, in denen sie sich mit mehr oder minder beträchtlichen Mengen von süßem Wasser mischen.

Der Salzgehalt ist dann meistens so gering, daß man diese Wasser nicht direkt durch Sieden eindampfen kann, sondern zuvor durch Verdunsten an der Luft concentriren muß. Wir wollen hier die Bestandtheile zweier Salzquellen angeben, aus denen Salz gewonnen wird. Die eine, zu Schönebeck bei Magdeburg gehört zu den reichsten, die andere zu Moutiers in Savoyen gehört zu den ärmsten.

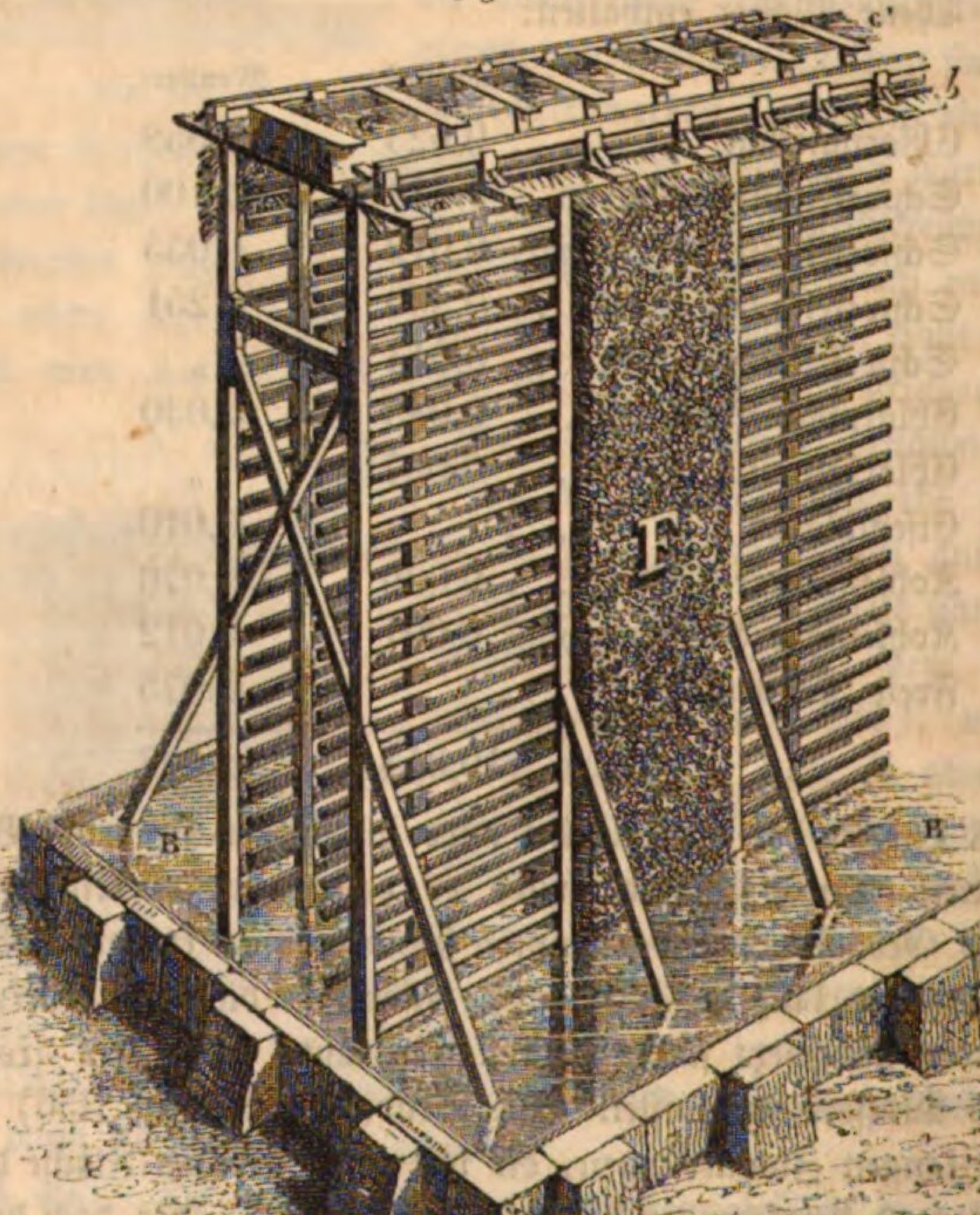
100 Theile Wasser enthalten:

	Schönebeck.	Moutiers.
Chlornatrium	9,623	1,058
Schwefelsaures Natron..	0,249	0,100
Schwefelsaure Magnesia.	0,012	0,055
Schwefelsaurer Kalk ...	0,339	0,251
Schwefelsaures Kali ...	0,014	"
Chlormagnesium	0,083	0,030
Chlorkalium	0,007	"
Eisenchlorür	"	0,010
Kohlensaurer Kalk	0,026	0,076
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001	0,012
Freie Kohlensäure	"	0,075
	10,354	1,667

Das Wasser der Salzquellen wird in Rinnen in große Bassins geleitet. Durch Pumpen wird es dann zum oberen Theile besonderer Gebäude, der sogenannten Gradirhäuser, emporgehoben, von wo man es langsam über große Flächen, die der Wirkung des Windes ausgesetzt sind, herabfließen läßt, wobei ein großer Theil des Wassers verdunstet. Die Gradirhäuser (Fig. 356) bestehen in langen Zimmerungen, die mit ihrer größten Fläche dem in der Gegend herrschenden Winde zugekehrt sind, oder doch demjenigen, der die Verdunstung am kräftigsten fördert. Den Boden des Gebäudes bildet ein großes mit Thon ausgedampftes Bassin BB′, worin sich das durch Verdunstung concentrirte Salzwasser sammelt. Die Hauptbalken stehen auf gemauerten Pfeilern. Der

Zwischenraum zwischen dem Gebälk wird mit Dornenbündeln ausgefüllt, wie man es in F sieht, so daß das Ganze das Ansehen einer großen Mauer von Dornenreisern darbietet, von etwa 10 bis 15 Meter Höhe und von 400—500 Meter Länge. Ein Canal CC′ geht oben über die ganze Mauer; in diesen ergießen die Pumpen das emporgeförderte Wasser; es sickert von da durch zahlreiche kleine Löcher in der Seitenwand des Canals, die mit kleinen Aufsatzstückchen versehen sind, über die Dornenreiser hinab.

Fig. 346.



Dies Wasser fließt nun langsam über die Zweige, in dünnen Schichten ausgebreitet, hinab. Bei trockner Luft und günstigem

Winde verdunstet ein großer Theil des Wassers. Gewöhnlich läßt man das Wasser nur auf der Windseite der Mauer herabfließen; immerhin muß die Mauer eine ziemlich bedeutende Dicke haben, damit sie die Tröpfchen möglichst zurückhält, die ein sehr starker Wind vom herabfließenden Wasser stets mit sich führt. Die Mauer hat 3 Meter an der Basis und in ihrem oberen Theile 2 Meter.

Das herabgeflossene Wasser sammelt sich im unteren Bassin; andere Pumpen führen es von neuem auf ein zweites Gradirhaus, ähnlich dem ersten, in dessen oberen Canal. So wird es also nochmals concentrirt oder gradirt. Meistens sind 4—5 Gradirungen erforderlich, bevor die Soole zum Verdunsten über Feuer geeignet ist. Der Gang der Gradirung hängt viel von den atmosphärischen Zuständen ab; vorzüglich von der Temperatur und Trockenheit der Luft, von der Stärke und Richtung des Windes.

Durch die Gradirung bringt man den Salzgehalt des Wassers oder der Soole auf 16—20%; die weitere Verdunstung geschieht dann in Kesseln oder Pfannen.

Die Salzquellwasser verlieren an der Luft leicht ihre freie Kohlensäure, wenn sie in den ersten Behältern etwas ruhig stehen, bevor sie gradirt werden. Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Eisenoxydul, die im Quellwasser mittelst überschüssiger Kohlensäure gelöst sind, setzen sich hier ab; während der Gradirung setzt sich auch der meiste Gyps ab, wodurch die Reiser incrustirt werden.

§ 496. Die weitere Verdunstung der gradirten Soolen geschieht ebenso, wie schon oben angegeben ist (§ 494). Da aber diese Wasser viel unreiner sind, so muß man die Arbeiten in zwei Perioden theilen: die erste, das sogenannte Stören der Soole bezweckt die Abscheidung eines bedeutenden Theils der fremden Salze, vorzüglich des schwefelsauren Kalks und Natrons; die zweite Periode bildet das Soggen der gaaren Soole, wodurch das Salz krystallisirt wird.

Man bringt etwa 30 Cubikmeter Soole in dem Abdampfkessel über lebhaftem Feuer rasch zum Sieden. Das verdampfte Wasser wird durch neue Soole ersetzt, so daß allmählig 46—50

Cubikmeter Soole in den Kessel kommen. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dabei viel Schaum ab, von einigen in der Wärme coagulirbaren organischen Substanzen herrührend; er wird abgenommen und auf den Kesselrand geworfen. Darauf bildet sich ein reichlicher Absatz von schwefelsaurem Kalk, verbunden mit der größten Menge des schwefelsauren Natron; man nennt ihn Schlamm; er wird mit Harken herausgezogen. Nach einiger Zeit verringert man das Feuer und fährt mit dem Stören der Soole, nämlich mit dem Herausziehen des sich noch absetzenden Schlammes fort. Das Stören der Soole dauert in Moutiers 30—36 Stunden; nach dieser Zeit beginnt die Ausscheidung des Salzes. Man erhält nun die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 80°. Das ausgeschiedene Salz wird fortwährend auf den Rand des Kessels zum Abtropfen herausgezogen. Das Soggen dauert 70—75 Stunden, worauf man genöthigt wird damit einzuhalten, weil das zuletzt abgeschiedene Salz anfängt sehr unrein zu werden, indem die Mutterlauge dann zu reich an zerfließlichen Salzen wird. Sie wird deshalb aus den Kesseln abgelassen und eine neue Arbeit begonnen.

Das Salz wird getrocknet und so in den Handel geliefert. Der Schlamm, wie die Absätze an den Wänden des Kessels, der sogenannte Pfannenstein, werden einer besonderen Behandlung zur Gewinnung von schwefelsaurem Natron unterworfen. Man bringt sie nämlich in einen geschlossenen Holzkasten, in den man Wasserdampf einströmen läßt. Das hier verdichtete heiße Wasser löst das schwefelsaure Natron auf; die Lösung wird dann in die Krystallisationsbehälter abgelassen, worin man sie möglichst erkalten läßt. Das schwefelsaure Natron krystallisirt dann heraus.

§ 497. Die Gewinnung des Seesalzes geschieht auf zweifache Art: 1° durch freiwillige Verdampfung des Wassers in flachen großen Becken; 2° durch Gefrieren des Meerwassers; dabei scheidet sich ein Theil des Wassers, als Eis ab, was man beseitigt; die rückständige Lösung ist nun viel concentrirter, so daß sie mit Vortheil über Feuer eingedampft werden kann. Dies letzte Verfahren wird nur an den Nordischen Seeküsten ausgeführt, während das erste in heißen, aber auch in gemäßigten Ländern aus-

geführt wird, wie z. B. in Frankreich, nicht bloß an den Küsten des Mittelmeeres, sondern auch an denen des Oceans. Wir wollen diese Gewinnung hier näher betrachten, theils ihrer Bedeutung wegen, theils weil sie ein sehr geeignetes Beispiel bietet zur Anwendung der Kenntniß von der Löslichkeit der Salze und von ihrer wechselseitigen Zersetzung.

Ein Salzgarten (salin oder marais salant) besteht im Wesentlichen aus einer ausgedehnten Fläche, die zur freiwilligen Verdampfung des Meerwassers bestimmt ist. Diese wird in eine Reihe von Abtheilungen eingetheilt, welche das Wasser nach einander mit sehr geringer, doch beliebig zu regulirender Geschwindigkeit durchläuft. Wenn das Wasser am Ende angelangt ist, und in den letzten Abtheilungen einige Zeit verweilt hat, so hat es den größten Theil seines Salzes abgesetzt.

Man legt einen solchen Salzgarten in der Nähe des Meeres oder eines salzigen Sees in möglichst tiefem Niveau an, wo möglich niedriger als das Niveau des Meers. In diesem Falle gelangt das Seewasser von selbst durch den Fall oder durch die Fluth in den Salzgarten; mittelst einer Schleuse im Zuleitungscanale läßt sich dann der Zufluß beliebig regeln. Meistens liegen aber diese Anlagen über der Meeresfläche, so daß man das Seewasser mittelst hydraulischer Maschinen in dieselben schaffen muß.

Fig. 347 zeigt einen Salzgarten in der Nähe von Montpellier. Das Wasser gelangt aus dem Meere A in ein großes Bassin C von unregelmäßiger Form, worin die erste Verdunstung statt findet. Dieses Bassin muß möglichst große Ausdehnung und geringe Tiefe besitzen, damit das Salzwasser eine große Verdunstungsfläche darbietet. Aus diesem Hauptbassin fließt das Wasser allmählig sehr langsam auf einer passend geneigten Ebene in eine Reihe von rechteckigen Bassins d, d, d ..., die noch geringere Tiefe haben als das große Reservoir C. Nachdem das Wasser diese Bassins durchlaufen hat und dabei stark verdunstet ist, gelangt es in den Canal E, E, der es in große Cisternen F führt. Aus diesen Cisternen heben Saugpumpen oder andere hydraulische Maschinen das Wasser in einen Canal G, G, der es in neue Verdunstungsbassins h, h, h .... führt; diese sind noch sorgfältiger

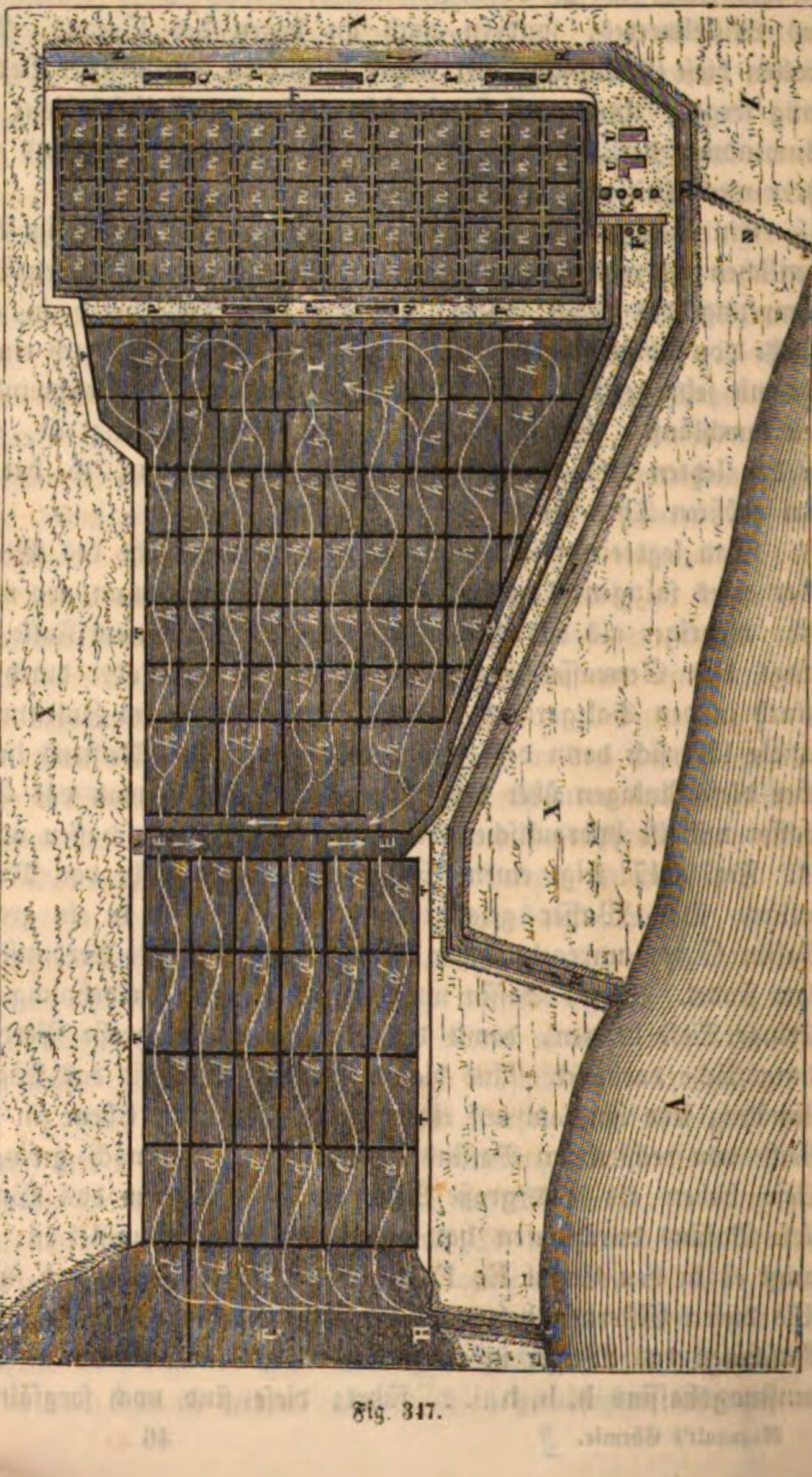


Fig. 347.

als die ersten d, d, angelegt. Der Zufluß von Wasser wird hier so geregelt, daß das Wasser, wenn es in das letzte Bassin I gelangt, grade so weit concentrirt ist, daß es anfängt Salz abzusetzen. Der Canal J, J, J leitet es weiter in neue Cisternen K, woraus es durch Pumpen in die höchst sorgfältig gebauten kleinen Bassins n, n, n gehoben wird. Ein einziger Canal, L, L, L umgiebt diese Letzteren; in ihn ergießen die Pumpen das Wasser, und aus ihm vertheilt sich mittelst kleiner Querrinnen das Wasser in die Bassins n. Durch die kleinen Querrinnen fließt dann auch das Wasser, was sein Salz größtentheils abgesetzt hat in den Umgebungscanal o, o, o, aus dem es ins Meer abfließt, falls es nicht weiter benutzt werden soll.

In den letzten Bassins n darf das Wasser nicht mehr als 5—6 Centimeter tief stehen. Es wird je nachdem das Wetter günstig ist, alle Tage oder einen um den andern Tag erneuert. Das sich abscheidende Salz bildet dann dort eine allmählig wachsende dicke Schicht. So geht die Arbeit 5—6 Monat fort, von April bis September, so lange die gute Jahreszeit dauert.

Man läßt die Salzbassins nun abtrocknen, worauf die mehr oder weniger weißen, 4—5 Centimeter dicken Salzlagen mit Schaufeln losgelöst werden, die dann in hinlänglichen Haufen Q, Q aufgehäuft werden.

§ 498. Wir wollen nun die chemischen Verhältnisse bei der Seesalzgewinnung näher verfolgen:

Die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers ist folgende:

Wasser	96,470
Chlornatrium	2,700
Chlorkalium	0,070
Chlormagnesium	0,360
Schwefelsaure Magnesia .	0,230
Schwefelsaurer Kalk	0,140
Kohlensaurer Kalk	0,003
Brommagnesium	0,002
Verlust	0,025
	100,000.

Beim Verdunsten setzt dies Wasser zuerst kohlensauren Kalk ab, der durch beigemengtes Eisenoxydhydrat oft gelb gefärbt erscheint. Da die Gegenwart des Eisens im Meerwasser bisher nicht nachgewiesen ist, so stammt das dort bemerkte Eisenoxydhydrat, wahrscheinlich nicht aus dem Meerwasser, sondern eher aus dem Boden der Bassins. Das darin enthaltene Eisenoxyd wird bei der Fäulniß der im Salzwasser entstandenen organischen Bildungen zu Eisenoxydul reducirt, was dann mittelst überschüssiger Kohlensäure als kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst wird. Sobald aber an der Luft hernach die freie Kohlensäure entweicht, so muß das Eisenoxydul wieder in Eisenoxyd übergehn und als Hydrat gefällt werden. Bevor nämlich das Meerwasser nicht über 5—6° am Aräometer zeigt, entwickeln sich zahlreiche Conferven in ihm.

§ 499. Bei der ferneren Concentration wächst die Dichte des Wassers und es zeigt allmählig 15—18° am Aräometer, wo sich dannn eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Kalk absetzt, und zwar mit demselben Wassergehalte und mit derselben Krystallform wie der Gyps. Unter diesen Umständen bildet sich also nicht das Doppelsalz von schwefelsaurem Natron-Kalk, der sogenannte Schlamm, der sich beim Abdampfen der Salzsoolen in der Wärme bildet. Dies rührt daher, daß sich jenes Doppelsalz niemals in der Kälte bildet, so lange das schwefelsaure Natron als wasserhaltiges Salz in der Lösung existirt, sondern nur in heißen Lösungen, die das wasserfreie Salz enthalten.

Sobald die Lauge 25° am Aräometer zeigt, hat sich der schwefelsaure Kalk vollständig abgesetzt, weil derselbe in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia ganz unlöslich ist; an letzterem Salze ist nämlich das concentrirte Wasser sehr reich.

Jetzt beginnt auch die Krystallisation des Salzes. Die anfangs durchsichtigen Krystalle nehmen an Größe, doch nicht an Zahl zu, so lange nicht die Lösung sehr concentrirt ist. Sobald aber in Folge weiterer Concentration die Lösung an Chlormagnesium reich und dadurch die Löslichkeit des Kochsalzes verringert wird, so scheidet sich dieses in kleineren undurchsichtigen Krystallen aus.

Die Mutterlaugen müssen nun aber ausgeleert werden, bevor

sie alles Kochsalz abgesetzt haben, weil die zuletzt abzuscheidenden Portionen durch Magnesia-Salze zu sehr verunreinigt werden würden, weßhalb man die Concentration meistens nicht über 30° fortsetzt. Die Mutterlauge wird dann abgelassen und durch neue Salzlösung aus der zweiten Cisterne K ersetzt. Diese Entleerung und Ersetzung der Lösung findet vom Beginne der Krystallisation bis zur Einsammlung des Salzes 3 bis 4 mal statt.

Das eingesammelte Salz wird in Haufen geschichtet. Wenn es durch langes Abtropfen von den Mutterlaugen hinreichend befreit ist, so ist es meistens sehr rein.

§ 500. Die Mutterlaugen, die zu verschiedenen Malen abgelassen werden, bleiben gewöhnlich unbenutzt. Indessen enthalten sie eine Menge nützlicher Verbindungen, die einen bedeutenden Handelswerth haben würden, falls man sie mit geringen Kosten gewinnen könnte. Seit einigen Jahren hat man sich mit der Lösung dieser Frage auf den Inseln des Mittelmeers viel beschäftigt*), und die Gewinnung der Nebenprodukte hat dort bereits einen beträchtlichen Aufschwung genommen. Die Bestandtheile der Mutterlaugen sind, je nachdem man sie mehr oder weniger concentrirt hat, verschieden. Wenn sie am Aräometer 30° zeigen, so enthalten sie, in 100 Theilen:

Chlormagnesium	16,6
Chlornatrium	4,6
Schwefelsaure Magnesia ..	2,0

Diese Zusammensetzung ist also sehr verschieden von der der Mutterlaugen von Salinen, wie z. B. der von Moutiers:

Chlormagnesium	4,8
Chlornatrium	20,8
Schwefelsaure Magnesia ..	9,5

Die Seesalzmutterlaugen des Mittelmeers enthalten also fast 4 mal soviel Chlormagnesium als die Soolmutterlauge von Moutiers. Da nun die Gegenwart jenes Salzes die Auflöslichkeit des

*) Balard, der sich mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, hat die Details über die Benutzung der Seesalz-Mutterlaugen geliefert.

Chlornatrium beträchtlich verringert, so begreift man, warum die Seesalzmutterlaugen so arm an Chlornatrium sind.

§ 501. Wenn die Concentration der Mutterlaugen in den Bassins noch weiter fortgesetzt wird, so erhält man bei Tage, durch Verdunstung, fast reines Chlornatrium; während der Nacht, durch Abkühlung, schwefelsaures Natron. Diese beiden Absätze bilden sich gewöhnlich in dem nämlichen Bassin, so daß man eine sehr feste Salzkruste erhält, die aus Kochsalzkrystallen besteht, welche durch schwefelsaure Magnesia mit einander verbunden sind. Da die schwefelsaure Magnesia in einer Lösung von Chlormagnesium viel weniger löslich ist, als in reinem Wasser, so trägt die Zunahme des Chlormagnesium in der Mutterlauge bedeutend bei zur Abscheidung der schwefelsauren Magnesia.

Wenn die Lufttemperatur plötzlich auf 10° sinkt, wie es im September öfters vorkommt, so erhält man aus der Mutterlauge oft beträchtliche Mengen von reiner schwefelsaurer Magnesia.

§ 502. Wenn die Dichte der Laugen bis auf etwa 34° des Aräometers gestiegen ist, so beginnt die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali, mit schwefelsaurer Magnesia zu einem Doppelsalze verbunden: $(KO + SO^3) + (MgO + SO^3) + 6HO$. Bei dieser Concentration wird dann beinahe gar kein Chlornatrium mehr abgeschieden, sondern nur jenes Doppelsalz und zwar sowohl durch Verdunstung, als auch durch Abkühlung. Das rohe Doppelsalz kann durch Krystallisation leicht rein erhalten werden.

§ 503. Zeigt das Aräometer dann eine Dichtigkeit der Lauge von 36°, so scheidet sich ein neues Produkt ab, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, $KCl + MgCl$. Die Zerfließlichkeit des Chlormagnesiums, was sich nun beträchtlich angesammelt hat, macht die weitere Verdampfung schwierig, die man nun zweckmäßiger über Feuer fortsetzt. Setzt man aber vorher die Lauge einige Zeit einer niedrigen Temperatur von $+2°$ bis $+3°$ aus, so scheidet sich die noch darin enthaltene schwefelsaure Magnesia fast vollständig aus, und man kann dann durch gehöriges Verdampfen über Feuer fast alles Kali der Lauge in Form des Doppelsalzes von Chlorkalium-Magnesium krystallisirt erhalten.

Bei einer Dichte von 40° des Aräometers enthält die Lauge

nur noch Chlormagnesium und giebt beim Erkalten bis auf 0° große Krystalle desselben.

§ 504. Allerdings hat das Volum des Wassers während des allmähligen Verdunstens bedeutend abgenommen. Da es aber während dem beträchtliche Salzmengen absetzt, die seine Dichtigkeit vermehrten, so steht die Zunahme der Grade des Aräometers durchaus nicht in umgekehrtem Verhältnisse zur Abnahme des Volums. Um dies genauer auszudrücken, wollen wir folgende Zahlen anführen:

10 Liter Seewasser geben 935 Cubikcentimeter Wasser von 25 Aräometergraden; 200 Cubikcentimeter von 30°, 50 C.-Centim. von 31° und 30 C.-Centim. von 34°.

Das Seewasser liefert also außer dem Kochsalz, beim Verdunsten drei Reihen von Salzen:

1° Ein Gemenge von schwefelsaurer Magnesia mit Kochsalz.

2° Ein Salzgemenge, reich an dem Doppelsalze von schwefelsaurer Kali-Magnesia.

3° Eine Salzmasse, die im Wesentlichen aus Chlor-Kalium-Magnesium besteht.

§ 505. Wir wollen sehen, wie man aus diesen Produkten die nutzbaren Stoffe gewinnen kann:

1° Die schwefelsaure Magnesia läßt sich aus dem ersten Gemenge erhalten, indem man es bei etwa 30° in Wasser löst, und erkalten läßt. Eine höhere Temperatur vermeidet man lieber, weil sich sonst leicht durch doppelte Zersetzung ein Doppelsalz, schwefelsaure Natron-Magnesia, bilden könnte. Dies letztere zerfällt beim Wiederauflösen in Wasser und durch Krystallisation bei niedriger Temperatur in schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und in schwefelsaures Natron, was auskrystallisirt.

Die beste Art, das erste Salzgemenge zu benutzen, besteht aber darin, daß man es in Wasser löst, was soviel Kochsalz enthält, daß in der Lösung auf 1 Aequivalent schwefelsaure Magnesia 2 Aeq. Chlornatrium enthalten sind. Diese Lösung wird einer möglichst niedrigen Temperatur ausgesetzt, wo dann eine doppelte Zersetzung statt findet, indem sich Chlormagnesium bildet,

was in Auflösung bleibt, und schwefelsaures Natron, was auskrystallisirt.

Bei — 2° werden ⅘ der schwefelsauren Magnesia in schwefelsaures Natron verwandelt, was sich am Boden des Bassins sehr rein absetzt. Man kann es rein von erdigen Beimengungen einsammeln, wenn der Boden des Bassins mit einer Kochsalzkruste überzogen ist. Die an Chlormagnesium reiche Mutterlauge enthält dann nur noch ⅕ ihrer ursprünglichen schwefelsauren Magnesia. Natürlich muß man das während des Nachtfrostes gebildete und krystallisirte schwefelsaure Natron rasch fortnehmen, bevor es bei steigender Temperatur wieder aufgelöst und durch umgekehrte Zersetzung wieder verloren wird. Da das schwefelsaure Natron in einer Lösung von Chlormagnesium viel leichter als in reinem Wasser löslich ist, dagegen viel schwerer in einer Lösung von Chlornatrium, so ist es vortheilhaft, wenn, obiger Angabe zufolge, die Lösung auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia mehr als 1 Aeq. Chlornatrium enthält.

Das so gesammelte schwefelsaure Natron wird in Flammöfen getrocknet und entweder zur Sodabereitung oder bei der Glasfabrikation benutzt.

Aber nicht bloß aus einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit Chlornatrium erhält man schwefelsaures Natron; die Seesalz-Mutterlauge selbst setzt bei niedriger Temperatur eine gewisse Menge dieses Salzes ab, sogar schon das auf 25° concentrirte Seewasser, noch ehe es Kochsalz abgesetzt hat; freilich erhält man es nur in geringer Menge und nur bei stärkerer Kälte. Im letzteren Falle ist nämlich die Lösung nicht sehr concentrirt und noch nicht reich an schwefelsaurer Magnesia. In jenem ersten Falle ist die Lösung zwar concentrirt, aber reich an Chlormagnesium, durch dessen Anwesenheit die Löslichkeit des Chlornatrium, wie die der schwefelsauren Magnesia vermindert wird. Das Chlormagneum ist hier also ein Hinderniß für die Gegenwart der beiden Salze, die sich mit einander zersetzen sollen. Es ist hier also ebenso, als ob die gemengte Lösung, die das schwefelsaure Natron liefern soll, weniger concentrirt wäre. Durch die Anwesenheit des Chlormagnesium wird aber auch das schwefelsaure Natron löslicher ge-

macht. Diese Lösung, in der es sich befindet, verhält sich also ebenso, als ob sie weniger stark abgekühlt wäre. Diese beiden Ursachen wirken in demselben Sinne, so daß die Menge des so producirten schwefelsauren Natron dadurch verringert werden muß. Um viel schwefelsaures Natron zu erhalten, muß man also das Chlormagnesium vorher möglichst fortzuschaffen suchen und dagegen überschüssiges Kochsalz in der Lösung lassen.

2° Das Salzgemenge, was hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia besteht, braucht nur aus heißem Wasser umkrystallisirt zu werden, um das Doppelsalz in großer Reinheit zu erhalten; die fremden Salze bleiben in der Mutterlauge. Diese Operation kann auch in den letzten Bassins vortheilhaft ausgeführt werden; nachdem die Mutterlauge in dem höher liegenden Becken bei Tage durch Verdunstung Chlornatrium abgesetzt hat, und nun bei Sonnenuntergang in ein tiefer liegendes Becken abgelassen ist, scheidet sich bei Nacht durch Abkühlung schwefelsaure Kali-Magnesia fast rein aus ihr ab.

Die Zerlegung dieses Salzes in schwefelsaures Kali und in schwefelsaure Magnesia hat für die Ausführung im Großen viele Schwierigkeiten. Es läßt sich aber bei der Alaunfabrikation benutzen; aber auch zur Gewinnung von kohlensaurem Kali nach dem Verfahren Leblanc's zur künstlichen Sodabereitung (§ 472). Man erhitzt zu diesem Zwecke 100 Th. Doppelsalz mit 46 Th. kohlensaurem Kalk und 26 Th. Kohle in einem Flammofen, wie bei der Sodafabrikation; die so erhaltene rohe Pottasche zeigt bei der Prüfung durch das Alkalimeter 24% reines Kali. Durch Auslaugen mit Wasser und Abdampfen der Lösung erhält man eine reichere Pottasche, die, ähnlich der gewöhnlichen rohen Pottasche des Handels 55—60% Kali enthält. Die schwefelsaure Magnesia wird bei dieser Operation zersetzt, indem mit dem Calcium-Oxysulfuret die Magnesia unlöslich zurückbleibt.

3° Das Chlorkalium-Magnesium ist leichter als das vorige Doppelsalz in zwei einfache Chlormetalle zu zerlegen. Denn schon durch Liegenlassen an feuchter Luft wird es zersetzt, indem das zerfließlichere Chlormagnesium zuerst Feuchtigkeit anzieht und zerfließt, während das Chlorkalium zurückbleibt. Zweckmäßiger löst man

aber das Doppelsalz in heißem Wasser und dampft dann die Lösung in der Wärme ab. Das dabei niederfallende Salz ist fast reines Chlorkalium; gegen das Ende scheidet sich aber auch wieder das anfängliche Doppelsalz aus. Man läßt deshalb das Ganze erkalten, die Mutterlauge ablaufen und behandelt sie wieder, wie das anfängliche Doppelsalz. In der Mutterlauge ist dann fast gar kein Kali mehr, sondern nur Chlormagnesium.

Selbst diese letzten Mutterlaugen lassen sich noch benutzen. Das Chlormagnesium läßt sich nämlich bei hoher Temperatur durch Wasserdampf zerlegen. Bei einer passenden Einrichtung ließe sich also aus solchen Mutterlaugen eine große Menge Salzsäure erhalten.

Uebrigens haben sich in diesen Mutterlaugen die Bromverbindungen angesammelt, und man braucht nur eine hinreichende Menge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zuzusetzen, so erhält man bei der Destillation das Brom in ziemlich beträchtlichen Mengen.

Verbindungen des Natrium mit Schwefel.

§ 506. Die zahlreichen Verbindungen des Natrium mit Schwefel entsprechen vollständig den Schwefelverbindungen des Kalium; auch werden sie auf dieselbe Art bereitet. Das Einfach-Schwefelnatrium krystallisirt leichter als das Einfach-Schwefelkalium, so daß es sich in großen Oktaëdern erhalten läßt. Es bildet die Basis in zahlreichen meist krystallisirbaren Schwefelsalzen. Das Natronhydrat und das kohlensaure Natron verhalten sich übrigens gegen Schwefel auf nassem, wie auf trocknem Wege, wie die Kaliverbindungen (§ 458).

Unterscheidungsmerkmale für die Natronsalze.

§ 507. Wir brauchen hier nur zu untersuchen, wie sich die Natronsalze von den Salzen der anderen Alkalien unterscheiden; denn wir haben gesehen (§ 463), daß sich die alkalischen Salze von allen anderen leicht unterscheiden lassen.

Die unterscheidenden Merkmale der Natronsalze sind vorzugsweise in den physikalischen Eigenschaften einiger Salze des Natrons begründet, die sich sogleich von den entsprechenden Kalisalzen unterscheiden lassen. Das in der Kälte krystallisirte schwefelsaure Natron enthält viel Krystallwasser; es verwittert an der Luft und kommt bei geringer Wärme in wäßrigen Fluß. Das schwefelsaure Kali ist dagegen wasserfrei, an der Luft unveränderlich, erst in hoher Temperatur schmelzbar. Auch die kohlensauren Salze bieten große Verschiedenheiten dar; das kohlensaure Kali ist an der Luft zerfließlich; das kohlensaure Natron verwittert dagegen an der Luft.

Das Chlornatrium bildet mit Platinchlorid ein in Wasser wie in Weingeist leicht lösliches Doppelsalz; Chlorkalium bildet mit Platinchlorid dagegen ein in Wasser wie in Weingeist fast unlösliches Doppelsalz, weßhalb eben die Kalisalze mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag geben, was bei Natronsalzen nicht der Fall ist.

Ebensowenig werden selbst concentrirte Lösungen von Natronsalzen durch Weinsäure und durch Ueberchlorsäure gefällt.

Lithium.

Aequivalent: L = 80,37.

§ 508. Das Lithium ist bisher nur in geringer Menge mittelst Zersetzung des Lithiumoxydes durch die Säule dargestellt. Das Verfahren ist dabei ganz analog dem beim Kalium bereits beschriebenen; wahrscheinlich läßt es sich aber auch auf demselben Wege erhalten, auf dem man Kalium und Natrium in größerer Menge darstellt. Die Eigenschaften des Lithium sind denen des Kalium und Natrium sehr ähnlich; es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Lithium findet sich in der Natur in einigen Mineralien, von denen der Petalit und eine Glimmer-Art, der Lepidolith, die wichtigsten sind. Gewöhnlich benutzt man den Lepidolith zur Gewinnung des Lithiumoxydes oder des Lithion. Dies Mineral enthält Kali, Natron, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, sehr wenig Fluor und 3—4% Lithion. Man mengt den sehr fein gepulverten Lepidolith mit seinem doppelten Gewichte von gebranntem Kalk und glüht das Gemenge in einem starken Schmiedefeuer.

Die gepulverte Masse wird dann einige Zeit mit Wasser gekocht unter Zusatz von gelöschtem Kalk. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und darauf abgedampft. Dabei setzt sich eine Portion Chlorkalium ab. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wird aus der rückständigen Lösung etwas Thonerdehydrat und kohlensaurer Kalk gefällt. Nach deren Abscheidung verdunstet man zur Trockne und glüht den Rückstand, um alles Ammoniaksalz zu verjagen. Das zurückbleibende Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium wird feingepulvert, mit concentrirtem Alkohol behandelt und so nur das Chlorlithium in Lösung erhalten.

Das Chlorlithium ist ein zerfließliches Salz. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man aus ihm schwefelsaures Lithion. Fällt man dieses genau mit essigsaurem Baryt, so bleibt essigsaures Lithion in der Lösung und schwefelsaurer Baryt fällt

nieder. Durch Glühen des essigsauren Lithions erhält man kohlensaures Lithion.

Das kohlensaure Lithion ist in Wasser sehr schwer löslich, so daß es aus ziemlich concentrirten Lösungen von Lithionsalzen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt wird.

Das Lithionhydrat erhält man durch Zersetzung einer Lösung des kohlensauren Lithion mittelst Kalkhydrat. Nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Glühen des Rückstandes erhält man das Lithionhydrat, $LO + HO$, was durch Erhitzen für sich nicht zerlegt werden kann. Das Lithion greift das Platin heftig an; schmilzt man ein Kügelchen Lithion auf einem Platinblech, so macht es einen schwarzen Fleck; geschmolzenes Lithion längere Zeit in einem Platintiegel erhitzt, kann diesen durchlöchern.

Das einzige bekannte Oxyd des Lithium, LO, besteht aus:

Lithium	44,56
Sauerstoff . .	55,44
	100,00.

Für das Aequivalentgewicht des Lithium hat man daraus die Zahl 80,37 abgeleitet.

Charaktere der Lithionsalze.

§ 509. Die Lithionsalze unterscheiden sich von den anderen Metallsalzen dadurch, daß sie, wie die Salze der Alkalien, in verdünnten Lösungen durch kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt werden. In concentrirter Lösung könnte bei der Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithion ein Niederschlag entstehen.

Vom Kali und Natron unterscheidet sich das Lithion:

1) durch Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithion in kaltem Wasser;

2) durch das Zerfließen des Chlorlithium und durch dessen Löslichkeit in Alkohol; während sich Chlorkalium und Chlornatrium nicht an der Luft verändern, wenn diese nicht ganz mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und sich auch nicht wesentlich in starkem Weingeist lösen;

3) durch die geringe Löslichkeit des phosphorsauren Lithion. Phosphorsaures Kali oder Natron fällen aus der Lösung der Lithionsalze meistens ein phosphorsaures Doppelsalz.

Ammoniak-Verbindungen.

§ 510. Die Haupteigenschaften des Ammoniaks sind schon früher (§ 122 u. s. w.) angegeben. Wir sahen, daß diese aus Stickstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung eine stark alkalische Reaktion besitzt, und Säuren eben so vollständig sättigt, wie die kräftigsten Basen. Da das Ammoniak stets organischen Ursprungs ist, so gehörte seine Betrachtung, so wie die seiner Verbindungen eigentlich in den zweiten Theil dieses Werkes, der dem Studium der aus dem organischen Reiche stammenden Körper gewidmet ist. Indessen zeigen die vom Ammoniak gebildeten Salze eine vollkommene Analogie mit den Salzen von Kali und Natron, sie werden ferner so häufig angewandt, daß es höchst unzweckmäßig sein würde, ihre Betrachtung so weit zu verschieben.

§ 511. Es ist bisher nicht gelungen, das Ammoniak mit den einfachen Körpern zu verbinden. Die Metalloide sind entweder ohne Wirkung auf das Ammoniak oder sie zersetzen es. So z. B. wirkt Sauerstoff in der Kälte nicht darauf ein; in der Wärme zersetzt er es, indem er sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet und Stickgas frei wird. Chlor und Jod zersetzen das Ammoniak schon in der Kälte, wie es bereits (§ 124) angegeben ist.

§ 512. Das Ammoniak verbindet sich direkt mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren. 1 Vol. Ammoniakgas verbindet sich mit 1 Vol. Chlorwasserstoffgas zu einem weißen krystallisirten Körper, den man als Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$, betrachten muß. Dieselbe Verbindung erhält man gelöst durch Neutralisiren einer wäßrigen Auflösung von Chlorwasserstoffsäure mit einer

wäßrigen Lösung von Ammoniak; beim Verdunsten erhält man Krystalle, deren Zusammensetzung derselben Formel, $NH^3 + HCl$, entspricht.

§ 513. Das Ammoniak verbindet sich auch mit Sauerstoffsäuren, und bildet mit ihnen bei Gegenwart von Wasser wirkliche Salze, die sich oft gegen Reagenzfarben völlig neutral verhalten. Sättigt man wäßrige Schwefelsäure mit Ammoniak, so erhält man durch Verdunsten der Lösung ein Salz, welches der Formel $NH^3 + SO^3 + HO$ entspricht und dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali, $KO + SO^3$, besitzt. Das darin enthaltene Aequivalent Wasser läßt sich dem Salze in der Wärme nicht ohne Zersetzung entziehen. Ganz ähnlich verhält es sich bei allen Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren. Sie enthalten alle 1 Aeq. Wasser, welches zu ihrem Bestehen erforderlich ist, und man darf deshalb mit Grund sagen, daß es nicht das Ammoniak NH^3, ist, was sich als Basis mit den Sauerstoffsäuren verbindet, sondern das mit 1 Aeq. Wasser verbundene Ammoniak, was wir deshalb stets mit $NH^3 + HO$ bezeichnen werden.

Bei Vergleichung des schwefelsauren Ammoniaks mit dem ihm isomorphen schwefelsauren Kali sieht man, daß darin statt des Kali KO das wasserhaltige Ammoniak $NH^3 + HO$ enthalten ist. In Folge dieser Beziehung schreiben viele Chemiker die Formel des wasserhaltigen Ammoniaks NH^4O, indem sie diese Substanz wie ein Oxyd eines besonderen Radikals NH^4, des Ammonium, ansehen, was sie einem Metalle, wie z. B. dem Kalium vergleichen. Hienach läßt sich das Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$ auch als Chlorammonium NH^4Cl ansehen, ganz entsprechend dem Chlorkalium, KCl.

§ 514. Das trockne Ammoniakgas kann sich indessen auch mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren verbinden; die so erhaltenen Verbindungen sind indessen keine wahren Salze. So z. B. absorbirt die wasserfreie Schwefelsäure Ammoniakgas mit großer Begierde. Die erhaltene Verbindung, $NH^3 + SO^3$, ist aber sehr verschieden von dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak $(NH^3 + HO) + SO^3$ oder dem schwefelsauren Ammoniumoxyde $NH^4O + SO^3$. Man nennt es deshalb Sulfamid. Während die

Auflösung jenes schwefelsauren Ammoniumoxydes $NH^4O + SO^3$, wie jedes anderen schwefelsauren Salzes, durch Chlorbaryum sogleich gefällt wird, so lange noch Schwefelsäure in der Lösung ist, wird die Lösung des Sulfamids, $NH^3 + SO^3$, in Wasser nur unbedeutend vom Chlorbaryum gefällt; nur durch langes Kochen der Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum wird alle Schwefelsäure gefällt.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf die früher beschriebene flüssige Chlorschwefelsäure (§ 132), $SO^2 + Cl$, erhält man eine Verbindung, die sich, in Wasser gelöst, wie ein Gemenge von Chlorwasserstoff-Ammoniak mit Sulfamid verhält:

$$SO^2Cl + 2NH^3 + HO = (NH^3 + HCl) + (NH^3 + SO^3).$$

In der Lösung zeigt das Chlorwasserstoff-Ammoniak die gewöhnlichen Reaktionen der Chlormetalle; denn alles Chlor läßt sich aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber fällen, auch das Ammoniak desselben kann durch Platinchlorid als ein schwerlösliches Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak mit Platinchlorid, $(NH^3 + HCl) + Pt\overset{..}{C}l^2$, entsprechend dem Chlorplatinkalium (§ 463), $(KCl + PtCl^2)$, gefällt werden. Dagegen zeigt das in der Lösung befindliche wasserfreie schwefelsaure Ammoniak oder das Sulfamid ein ganz anderes Verhalten, als das schwefelsaure Ammoniumoxyd $(NH^4O + SO^3)$; denn es wird weder von Barytsalzen, noch von Platinchlorid gefällt.

Ammoniakgas und schwefligsaures Gas, zu gleichen Volumen mit einander gemengt, verdichten sich zu einer krystallinischen gelben Verbindung. Das Aequivalent des Ammoniaks entspricht 4 Vol., das Aeq. des schwefligsauren Gases 2 Volumen; folglich hat sich in jenem Falle 1 Aeq. Ammoniak mit 2 Aequivalent schwefliger Säure verbunden und die Formel der Verbindung ist: $NH^3 + 2SO^2$. Sie löst sich in Wasser auf, zersetzt sich aber rasch in schwefelsaures und in unterschwefelsaures Ammoniak; die Gegenwart von Säuren oder von starken Basen beschleunigt diese Zersetzung. Das zweifach schwefligsaure Ammoniumoxyd zeigt in seinem Verhalten nichts ähnliches.

So giebt es eine Anzahl von Körpern, die sich von den

gewöhnlichen Ammoniaksalzen, den Ammoniumoxydsalzen, nur durch ein Aequivalent Constitutionswasser, was sie weniger als die Salze enthalten, unterscheiden. Der ganzen Klasse dieser Körper giebt man den Namen Amide. Sie verwandeln sich meistens leicht wieder in gewöhnliche Ammoniaksalze, indem sie 1 Aeq. Wasser in sich aufnehmen, was oft schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Chlorwasserstoff-Ammoniak.

§ 515. Wie wir oben sahen, vereinigen sich Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas direkt zu einem farblosen krystallinischen Körper, Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$, oder Chlorammonium NH^4Cl. Auch beim Vermischen der wäßrigen Lösungen beider Gase erhält man dieselbe Verbindung, die beim Abdampfen der Lösung krystallisirt. Durch ihre mannichfache Anwendung ist diese Substanz die wichtigste von allen Ammoniakverbindungen. Ihr gewöhnlicher Name ist: Salmiak. Zu ihrer Lösung erfordert sie 2,7 Th. kaltes Wasser und ihr gleiches Gewicht kochendes Wasser. Aus einer kochend gesättigten Lösung wird also beim Erkalten der größte Theil des gelösten Salzes abgeschieden. Das Salz krystallisirt dann in langen Nadeln, deren wirkliche Krystallform anfangs schwer zu erkennen ist. Mittelst einer starken Lupe oder durch das Mikroskop erkennt man indessen, daß diese Nadeln aus einer Menge kleiner regulärer Oktaëder bestehen, die sich mit ihren Ecken aneinander gereiht haben; die Grundform des Salmiaks zeigt sich also auch hier zum regulären Krystallsysteme gehörig, eben so wie die des Chlorkalium und Chlornatrium. Dieselbe Krystallgruppirung aus einzelnen regulären Oktaëdern zeigt sowohl der durch Sublimation gewonnene, als auch der bei der direkten Verbindung von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas verdichtete Salmiak. Diese Neigung der Krystalle, sich in langen Fäden aneinander zu reihen, giebt dem Salze eine große Elasticität und eine gewisse Biegsamkeit, vermöge deren es sich schwierig pulvern läßt.

Der Salmiak löst sich in Weingeist. Beim Erhitzen verflüch-

tigt er sich ohne vorher zu schmelzen. Um ihn zu schmelzen, muß er unter einem stärkeren Drucke als unter dem der Atmosphäre erhitzt werden, z. B. in einem zugeschmolzenen Glasrohre. Seine Dichte ist ungefähr 1,5.

§ 516. Man erhält das Chlorwasserstoff-Ammmoniak im Großen auf verschiedene Art. Sehr lange lieferte Aegypten allein dem Handel allen Salmiak. Die Bewohner dieses holzarmen Landes bedienen sich des getrockneten Kameelmistes als Brennmaterial. Der Ruß, welchen dieser Brennstoff in den Kaminen absetzt, ist sehr reich an Salmiak; er wird deßhalb sorgfältig gesammelt und an die Salmiakfabrikanten verkauft, welche letztere ihn dann nur in großen gläsernen Ballons (Fig. 348) sublimiren. Man zerschlägt die Kolben, und erhält so den an der Wölbung des Ballons verdichteten Salmiakkuchen, der meistens durch brenzliches Oel, was sich bei der Sublimation des Rußes mit entwickelt, gelb gefärbt ist.



Fig. 348.

Jetzt bereitet man dies Salz in Europa, wo es in verschiedenen Fabriken als Nebenprodukt gewonnen wird. Wenn man Steinkohlen glüht, um daraus Leuchtgas zu erhalten, so entwickelt sich viel kohlensaures Ammoniak, was man in Wasser oder in verdünnter Salzsäure verdichtet. Auch beim Glühen von thierischen Stoffen, behufs Gewinnung der zur Blutlaugensalz-Bereitung bestimmten Stickstoffkohle, erhält man viel kohlensaures Ammoniak. Man glüht jene Substanz in großen Eisenblechcylindern, die mit einer Reihe von Fässern in Verbindung stehen, durch die die Gase hindurchgehen müssen, bevor sie frei in die Luft gelangen. In diesen Fässern verdichtet sich nun viel brenzliches Oel und eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak. Nachdem die Kohle aus dem Cylinder entfernt ist, wird er mit frischer Substanz gefüllt. Die ammoniakalischen Lösungen werden von Zeit zu Zeit durch Hähne, die sich am unteren Theile der Fässer befinden, abgelassen, dann in große Behälter gebracht, worin man sie absetzen läßt. Die oben auf schwimmenden öligen Theile werden mit Löffeln gut abgeschöpft; das gleichzeitig in Form einer

Kruste an der Oberfläche abgeschiedene feste kohlensaure Ammoniak wird in dem ammoniakalischen Wasser aufgelöst, oder direkt durch Sublimation gereiniget, um kohlensaures Ammoniak zu erhalten. Die ammoniakalischen Lösungen werden mit Salzsäure gesättigt und verdunstet. Um den so erhaltenen unreinen Salmiak zu reinigen, erhitzt man ihn bis fast zu der Temperatur, bei der er sich verflüchtigt, wodurch die anhängenden organischen Unreinigkeiten zerstört werden. Bei der Auflösung in Wasser bleibt eine kohlige Masse zurück; es wird indessen noch etwas Thierkohle zugesetzt, um die Lösung vollständig zu entfärben. Man erhält nun beim Verdunsten völlig weiße Krystalle. Für den Handel muß es aber noch sublimirt werden. Dies geschieht in großen irdenen Ballons, die man auf Galeerenöfen erhitzt. Die Ballons werden zu ¾ angefüllt und dann am Boden bis zur Sublimationswärme erhitzt. Dabei ist darauf zu achten, daß sich der Hals des Ballons nicht verstopft, wodurch sonst eine Explosion veranlaßt werden könnte. Man zerbricht endlich die Ballons, um die Brode von sublimirtem Salmiak herauszunehmen.

Auch aus dem kohlensauren Ammoniak, was sich durch Fäulniß von Harn bildet, wird einiger Salmiak gewonnen. Vom faulen Harn wird etwa ⅓ abdestillirt, worin sich dann das ganze kohlensaure Ammoniak befindet. Man neutralisirt dies Destillat mit Salzsäure und läßt krystallisiren, worauf man das Produkt noch durch Sublimation reinigt. Oft bereitet man zuerst schwefelsaures Ammoniak, was dann in Salmiak verwandelt wird. Man läßt nämlich das Destillat durch eine dicke Gypsschicht filtriren, wobei sich durch doppelte Zersetzung unlöslicher kohlensaurer Kalk bildet und in der Auflösung schwefelsaures Ammoniak. Die eingedampfte Lösung wird mit der gehörigen Menge von Chlornatrium versetzt und zur Trockne verdampft. Der getrocknete Rückstand wird dann der Sublimation unterworfen. Dabei sublimirt der Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt zurück. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man jene Lösung von schwefelsaurem Ammoniak und Chlornatrium kochend eindampft; das dabei ausgeschiedene schwefelsaure Natron wird mit Rechen herausgezogen. Wenn so der größte Theil des letzteren abgeschieden ist,

läßt man die Lösung erkalten. Die Löslichkeit des schwefelsauren Natron nimmt dann während des Erkaltens der Lösung vom Siedepunkte bis zu 33° zu, weßhalb sich also dies Salz nicht ferner abscheiden wird; dagegen nimmt die Löslichkeit des Salmiaks mit dem Erkalten rasch ab, so daß es dann in großer Menge krystallisiren muß. Die wohl abgetropften und getrockneten Krystalle werden dann sublimirt.

Ammoniak und Wasserstoffsulfid.

§ 517. Gleiche Gasvolume von Ammoniak und Wasserstoffsulfid verbinden sich mit einander zu einem gelben, sehr flüchtigen Körper. Das Aequivalent des Ammoniakgases entspricht 4 Vol., das des Wasserstoffsulfids 2 Vol. Jene Verbindung muß also der Formel NH^3+2HS entsprechen; wenn man aber die Existenz des Ammonium, NH^4, zuläßt und dasselbe wie ein Metall betrachtet, so läßt sich jene Verbindung wie ein Schwefelsalz, Ammoniumsulfhydrat, NH^4S+HS, betrachten, analog dem Kaliumschwefelsalze, $KS+HS$, was man durch Sättigung einer Kalilösung mit Wasserstoffsulfid erhält. Mischt man Wasserstoffsulfidgas mit Ammoniakgas in großem Ueberschusse, so setzt sich bei starker Abkühlung eine Verbindung ab, deren Zusammensetzung der Formel NH^3+HS (oder NH^4S) entspricht. Diese Verbindung zersetzt sich aber bald in freies Ammoniak und die erste Verbindung.

Bei der Destillation von Salmiak mit den verschiedenen alkalischen Schwefelmetallen oder mit Gemischen von gebranntem Kalk und Schwefel erhält man Verbindungen von Ammoniak mit Wasserstoffsulfid und verschiedenen Mengen von Schwefel; dabei verdichten sich sehr stinkende Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen.

Das Ammoniumsulfhydrat, NH^4S+HS, wird häufig als Reagenz angewandt, wozu man es durch vollständige Sättigung einer Ammoniaklösung mit Wasserstoffsulfid darstellt.

Das einfache Schwefelammonium, NH^4S, verhält sich gegen die electronegativen Schwefelverbindungen wie eine Basis und bildet so eine große Anzahl von Schwefelsalzen, so z. B. mit

Kohlensulfid, $NH^4S + CS^2$, mit arsenigem Sulfid, $NH^4S + AsS^3$, mit Arseniksulfid, $NH^4S + AsS^5$, mit antimonigem Sulfid, $NH^4S + SbS^3$, u. s. w.

Schwefelsaures Ammoniak.

§ 518. Das neutrale schwefelsaure Ammoniak, $NH^3 + HO + SO^3$ oder das schwefelsaure Ammoniumoxyd, $NH^4O + SO^3$, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure. In Fabriken sättigt man die durch Destillation thierischer Substanzen erhaltenen ammoniakalischen Lösungen entweder mit Schwefelsäure oder man zersetzt sie durch schwefelsauren Kalk, worauf man das Salz krystallisirt. Es wird dann erhitzt bis zur Zerstörung der organischen Substanzen, die es verunreinigen, und noch einmal aus Wasser krystallisirt. Das Salz enthält nur 1 Aeq. Constitutionswasser, doch kein Krystallwasser, $(NH^3 + HO) + SO^3$ oder $NH^4O + SO^3$; es ist isomorph mit schwefelsaurem Kali $(KO + SO^3)$; es löst sich in 2 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser, Stickgas und schwefligsaures Ammoniak $(NH^3 + HO) + SO^2$, was sich sublimirt.

Versetzt man das obige neutrale schwefelsaure Salz mit Schwefelsäure, so erhält man durch Krystallisation ein doppelt schwefelsaures Ammoniak, entsprechend der Formel:

$$3[(NH^4O + SO^3) + (HO + SO^3)] + HO.$$

Salpetersaures Ammoniak.

§ 519. Durch Neutralisiren einer Lösung von Ammoniak oder von kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure erhält man nach dem Abdampfen aus der erkaltenden Lösung krystallisirtes salpetersaures Ammoniak, $NH^4O + NO^5 + HO$. Bei mäßigem Erhitzen schmilzt das Salz zuerst; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und in Stickoxydulgas, weßhalb es zur Darstellung des Letzteren benutzt wird (§ 109). Auf glühende Kohlen gestreut versprüht es lebhaft mit röthlicher Flamme, indem der

Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verbrennt. Dies Verhalten führte zu dem alten Namen dieses Salzes: Nitrum flammans.

Phosphorsaures Ammoniak.

§ 520. Ammoniak und Phosphorsäure bilden mit einander verschiedene Verbindungen; die wichtigste derselben ist diejenige, welche dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entspricht. Diese erhält man durch Zersetzung des doppeltphosphorsauren Kalks mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, was man zusetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt. Die beim Verdunsten gebildeten Krystalle entsprechen der Formel:

$$(2NH^4O + HO) + PO^5.$$

Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit eben so viel Phosphorsäure, als sie bereits enthält, so erhält man beim Verdunsten ein Salz: $(NH^4O + 2HO) + PO^5$.

Beim Erhitzen verlieren die Verbindungen der Phosphorsäure mit Ammoniak dies letztere bis auf eine geringe Menge, die von der zurückbleibenden glasigen Phosphorsäure sehr fest zurückgehalten wird.

Kohlensaures Ammoniak.

§ 521. Ammoniak und Kohlensäure können sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen verbinden; diese Verbindungen sind aber nicht sehr beständig, sondern gehen leicht in einander über. Schon im trocknen Zustande verbinden sich die beiden Gase mit einander; wenn dabei Ammoniak im Ueberschuß vorhanden ist, so verdichten sich 2 Vol. desselben mit 1 Vol. Kohlensäuregas. Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich die Formel: $NH^3 + CO^2$. Der Körper löst sich leicht in Wasser und zeigt dann alle Eigenschaften eines kohlensauren Salzes, woraus folgt, daß er bei der Berührung mit Wasser sogleich 1 Aeq. Wasser in sich aufnimmt, um

sich in kohlensaures Ammoniumoxyd $NH^4O + CO^2$ zu verwandeln.

Bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen wird eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak gebildet. Die Zusammensetzung desselben ist aber je nach den Umständen verschieden. Zur Reinigung des rohen kohlensauren Salzes wird es mit Thierkohle gemengt und sublimirt. Das so erhaltene reine Salz entspricht dann gewöhnlich der Formel: $2NH^4O + 3CO^2$. An freier Luft geht dies anderthalb kohlensaure Ammoniak unter Verlust von Ammoniak in doppelt kohlensaures Salz

$$(NH^4O + CO^2) + (HO + CO^2)$$

über. Auch in Auflösungen geht mit der Zeit diese Zersetzung vor sich, wenn sie länger der Luft ausgesetzt sind.

Erhitzt man aber eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Ammoniak, so entweicht mehr Kohlensäure als Ammoniak und das doppelt kohlensaure Salz nähert sich mehr der Neutralität; bei fortgesetztem Kochen entweicht indessen alles kohlensaure Ammoniak aus der Lösung.

Man erhält das doppeltkohlensaure Ammoniak durch vollkommenes Sättigen einer Lösung von reinem oder kohlensaurem Ammoniak mit Kohlensäure; war die angewandte Ammoniaklösung sehr concentrirt, so setzt sich dann das doppeltkohlensaure Salz in Krystallen ab.

Wirkung von Kalium und Natrium auf Ammoniak.

§ 522. Kalium und Natrium verwandeln sich beim Erhitzen in Ammoniakgas in einen krystallinischen olivengrünen Körper, der bei 100° schmilzt; dabei entwickelt sich eben so viel Wasserstoffgas, als das Metall in Berührung mit Wasser entwickelt haben würde. Bei stärkerem Erhitzen wird der olivengrüne Körper zersetzt, wobei sich Stickstoff- und Wasserstoffgas entwickeln, und zwar in dem Verhältnisse, wie sie sich mit einander zu Ammoniak verbinden; es bleibt dabei ein unschmelzbarer graphitähnlicher Körper zurück.

Bringt man den olivengrünen Körper mit Wasser in Berührung, so entsteht Kali und Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Körper ist nicht genau bekannt; die obigen Zersetzungen führen aber zu der Annahme, daß die Formel des graphitartigen Körpers: NK^3 und die des olivengrünen: $NK^3 + 2NH^3$ ist.

Wirkung der Säule auf Ammoniaklösung.

§ 523. Man bringt auf den Boden eines Glases eine Schicht Quecksilber, worin man den negativen Pol der Säule eintauchen läßt; auf das Quecksilber schüttet man eine concentrirte Ammoniaklösung, in die man den positiven Pol taucht; dieser wird durch einen Platindrath gebildet, der mit seinem Ende nur 2 Millimeter vom Quecksilber entfernt ist. Es beginnt dann sogleich eine Gasentwickelung am negativen und nach einiger Zeit auch am positiven Pole. Gleichzeitig verliert das Quecksilber seine Flüssigkeit und schwillt dabei unter Beibehaltung seines metallischen Ansehens beträchtlich an.

Dieselbe metallartige Verbindung erhält man, wenn man in Quecksilber etwas Kalium oder Natrium auflöst und auf dies Amalgam eine concentrirte Lösung von Salmiak gießt. Stellt man diesen Versuch in einem Glasrohr an, was vom Amalgam nur zu $\frac{1}{6}$ angefüllt wird, so bläht sich die Substanz so sehr auf, daß sie endlich übersteigt.

Diese merkwürdige Verbindung ist aber bisher nur unvollständig untersucht; sie besitzt nur geringe Beständigkeit und zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Erwärmung. Das Quecksilber nimmt aber bei diesem Versuche äußerst wenig Substanz in sich auf; die mit ihm verbundene Substanz beträgt kaum $\frac{1}{2000}$ seiner Masse. Bei der Zersetzung dieses Amalgams entwickelt sich ein Gemenge von 2 Vol Ammoniakgas und 1 Vol. Wasserstoffgas, wonach man zu der Annahme geführt wird, daß die Zusammensetzung des mit dem Quecksilber verbundenen Körpers der Formel NH^4 entspricht, also auch dem oben erwähnten zusammengesetzten metallischen Radicale: Ammonium. Man stützt sich auf diesen

Versuch, als Beweis für die Existenz des Körpers NH^4, der analog dem Kalium, die Rolle eines wirklichen Metalles spielt. Die Metalle sind nämlich die einzigen Körper, die sich mit dem Quecksilber vereinigen können, ohne ihm sein metallisches Ansehen zu rauben.

Unterscheidende Merkmale der Ammoniaksalze.

§ 524. Die Ammoniaksalze unterscheiden sich von allen anderen Metallsalzen, die alkalischen Salze ausgenommen, dadurch, daß sie von den kohlensauren Alkalien nicht gefällt werden.

Erwärmt man die Ammoniaksalze mit Kalihydrat oder Kalkhydrat, so entwickeln sie freies Ammoniak, was sich an seinem eigenthümlichen Geruche selbst in sehr geringer Menge erkennen läßt. Ließe sich aber die geringe Menge eines Ammoniaksalzes in irgend einem Gemenge auf jene Weise nicht mehr durch den Geruch erkennen, so läßt sich seine Anwesenheit noch nachweisen, indem man über die Oberfläche der mit Kalihydrat mäßig erwärmten Probeflüssigkeit einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab hält; bei Gegenwart von Ammoniak bilden sich dann dicke weiße Nebel um den Glasstab, selbst dann noch, wenn das Ammoniak in so geringer Menge zugegen ist, daß es durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen ist.

Eine Lösung von Platinchlorid erzeugt in Ammoniaksalzlösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag, den sogenannten Platinsalmiak, ähnlich wie in Kalisalzen. Dieser Platinsalmiak ist jedoch leicht daran zu erkennen, daß er mit Kalihydrat erwärmt Ammoniak entwickelt. Auch beim Rothglühen im Platintiegel verhalten sich beide Niederschläge wesentlich verschieden: das Chlorkalium-Platinchlorid giebt geglüht einen Rückstand von metallischem Platin mit Chlorkalium gemengt, was man dann mit Wasser ausziehen kann; das Chlorammonium-Platinchlorid hinterläßt dagegen unter Entwicklung weißer Salmiakdämpfe reines metallisches Platin, woraus dann also Wasser nichts mehr auflösen kann.

Quantitative Bestimmung des Kali und Natron in Gemengen von Salzen beider Basen mit denselben Säuren.

§ 525. Die quantitative Analyse von Gemengen aus Kalisalzen und Natronsalzen hat nicht bloß eine theoretische, sondern auch eine große praktische Wichtigkeit, weshalb wir hier die vier hauptsächlich dazu befolgten Methoden der Analyse näher betrachten müssen. Man bezeichnet dieselben gewöhnlich als die indirecte, die directe, die thermometrische und die aräometrische Analyse.

Die indirekte Analyse.

Wenn wir Kali und Natron als reine schwefelsaure Salze mit einander gemengt haben, so läßt sich das Verhältniß, worin beide Basen im Gemenge enthalten sind, auf folgende Weise bestimmen:

Man erhitzt zuerst das Gemenge in einem Platintiegel zum Schmelzen, um alle überschüssige Säure und alles Wasser zu entfernen, worauf man ein genau bestimmtes Gewicht P des Gemenges in Wasser löst. Aus der Lösung fällt man die Schwefelsäure vollständig mit Chlorbaryum aus. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts findet man das Gewicht p der Schwefelsäure, die, mit beiden Basen verbunden, im Gemenge enthalten war. Stellen wir nun durch x die Gewichtsmenge des schwefelsauren Kali dar, so wird das Gewicht des schwefelsauren Natron = (P—x) sein. In dem Gewichte x von schwefelsaurem Kali läßt sich die Gewichtsmenge der Schwefelsäure durch $x \cdot \frac{500,0}{1090,0}$ ausdrücken, während deren Menge in dem Gewichte (P—x) von schwefelsaurem Natron $= (P-x)\,\frac{500,0}{887,2}$ sein muß. Die Gesammtmenge der mit beiden Basen verbundenen Schwefelsäure wird also dargestellt durch

$$x \cdot \frac{500,0}{1090,0} + (P-x)\,\frac{500,0}{887,2};$$

aus dem schwefelsauren Baryt haben wir vorher diese Gesammtmenge der Schwefelsäure = p gefunden; es ist also die bekannte Menge

$$p = x \cdot \frac{500{,}0}{1090{,}0} + (P - x)\,\frac{500{,}0}{887{,}2},$$

$$\text{oder } p = x \cdot \frac{1}{2{,}180} + (P - x)\,\frac{1}{1{,}774},$$

$$\text{wonach } x = \frac{P \times 2{,}180 - p \times 3{,}867}{0{,}406}.$$

Statt den gefällten schwefelsauren Baryt zu wägen, welchen man durch Chlorbaryum aus der Lösung des Salzgemenges gefällt hat, kann man sich auch einer Auflösung von Chlorbarym von bestimmtem Gehalte bedienen, und bestimmen, wie viel Volumtheile einer solchen titrirten Lösung nöthig sind, um vollständig alle Schwefelsäure der schwefelsauren Salze zu fällen. Man wendet dazu eine Chlorbaryum-Lösung an, von der 50 Cubikcentimeter erforderlich sind, um 5 Gr. wasserfreie Schwefelsäure zu fällen. Die Zahl der zur vollständigen Fällung erforderlichen Cubikcentimeter der Lösung giebt dann also in Decimetern die Menge der in der untersuchten Lösung enthaltenen Schwefelsäure an. Zum Eingießen der Lösung des Chlorbaryum bedient man sich der Bürette (Fig. 315).

Eine Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren besteht darin, daß sich aus kalten Lösungen der frisch gefällte schwefelsaure Baryt zu langsam absetzt, wodurch man genöthigt wird, von Zeit zu Zeit etwas Lösung abzufiltriren, um sich zu überzeugen, ob alle Schwefelsäure gefällt ist.

§ 526. Durch ein analoges Verfahren läßt sich in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die Menge der einzelnen Chlormetalle bestimmen. Man fällt die Lösung eines bekannten Gewichts der gemengten, aber sonst reinen Salze mit salpetersaurem Silberoxyd. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man dann die Menge der beiden einzelnen Chlormetalle auf ganz ähnliche Weise, wie es eben bei den schwefelsauren Salzen geschah.

Auch hier läßt sich die Menge des Chlorsilbers in der gesammten Lösung, statt aus dem Gewichte des gefällten Chlorsilbers, aus dem Volum einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd berechnen, welches man zur genauen Fällung alles Chlors nöthig hat.

Diese Methode der indirekten Analyse führt zu ganz guten Resultaten, wenn beide Basen sehr verschiedene Aequivalente besitzen, und im Gemenge in ziemlich gleicher Menge enthalten sind. Sobald aber die Aequivalentgewichte der beiden Basen nur wenig verschieden sind, oder wenn im Gemenge die eine Basis der Masse nach bedeutend vorherrscht, so wird das auf diesem Wege erhaltene Resultat sehr unsicher.

Die direkte Analyse.

§ 527. Um in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die einzelnen Chlormetalle quantitativ zu bestimmen, löst man ein bekanntes Gewicht des Gemenges in wenig Wasser auf, setzt eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid zu, bis sich die Flüssigkeit deutlich gelb färbt. Das Chlorkalium wird dadurch, bis auf eine kleine gelöst bleibende Menge, verbunden mit Platinchlorid, als Doppelsalz gefällt. Man verdampft alles im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in Weingeist von wenigstens 85% auf, und wäscht das darin unlösliche Chlorkalium-Platinchlorid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum aus. Das Chlornatrium-Platinchlorid wird dabei vom Alkohol leicht aufgelöst. Das ausgewaschene, mit dem Filter bei 100° getrocknete und dann gewogene Kaliumdoppelsalz ergiebt direkt die Menge des Chlorkalium im Gemenge.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen wird gewöhnlich eine der beiden eben beschriebenen Methoden angewandt, um in Gemengen von Kali und Natron die relativen Mengen der einzelnen Alkalien zu bestimmen. Für praktische Anwendung sind diese Methoden jedoch zu umständlich. Wir wollen deshalb im Folgenden noch ein paar praktische Methoden angeben, die dem Fabrikanten in besonderen Fällen sehr dienlich sein können.

Thermometrische Analyse.

§ 528. Das Chlorkalium des Handels, was man in den Salpeterfabriken anwendet, enthält stets mehr oder weniger Chlornatrium, eine Substanz, die für diese Fabrikation ganz werthlos ist. Die Menge der einzelnen Chlormetalle in einem solchen Gemenge läßt sich nun auf folgende Weise leicht und für jenen praktischen Zweck mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

Wie wir schon früher (§ 373) sahen, wird bei der Auflösung von Chlorkalium und von Chlornatrium in Wasser Wärme gebunden, jedoch ist die Menge der Wärme, welche von den einzelnen Salzen dabei gebunden wird, verschieden. Die daraus folgende Erniedrigung der Temperatur beträgt, wenn 50 Gr. Chlorkalium in 200 Gr. Wasser gelöst werden 11,4°; bei der Lösung von 50 Gr. Chlornatrium in 200 Gr. Wasser sinkt dagegen die Temperatur der Lösung nur um 1,9°. Man bringt nun in ein Becherglas mit 200 Gr. Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft 50 Gr. des Salzgemenges, nachdem man vorher die Temperatur an dem in die Flüssigkeit tauchenden sehr empfindlichen Thermometer genau abgelesen hat. Um die Lösung zu beschleunigen, rührt man mit dem Thermometer vorsichtig um. Sobald alles gelöst ist, liest man wieder den Stand des Thermometers ab. Aus der Zahl t° der Thermometergrade, um die die Temperatur der Flüssigkett durch die Auflösung des Salzes gefallen ist, können wir, wenn im Gemenge kein anderes Salz enthalten ist, das Verhältniß des Chlorkalium zum Chlornatrium berechnen. Es sei nämlich durch x die Menge des Chlorkalium in 50 Gr. des Gemenges, nach Grammen ausgedrückt, ferner mag ϑ die Temperaturerniedrigung bezeichnen, die durch x Gramme Chlorkalium bei ihrer Lösung in 200 Cubikcentimetern Wasser hervorgebracht wird, so hat man:

$$50 : 11{,}4 = x : \vartheta; \text{ also } \vartheta = \frac{11{,}4}{50} \cdot x.$$

Setzen wir ϑ' für die Temperaturerniedrigung, die von $(50 - x)$ Gr. Chlornatrium bei ihrer Auflösung in 200 Gr. Wasser hervorgebracht wird, so haben wir die Proportion:

$$50 : 1{,}9 = 50 - x : \vartheta', \text{ also } \vartheta' = \frac{1{,}9}{50}(50 - x).$$

Die gesammte Temperaturabnahme, welche bei der Auflösung von 50 Gr. des Gemenges in 200 Gr. Wasser beobachtet und durch t bezeichnet wurde, muß aber die Summe von ϑ und ϑ' sein, also:

$$t = \frac{11.9}{50} \cdot x + \frac{1.9}{50} (50-x),$$

$$\text{folglich } x = \frac{50\,(t-1{,}9)}{9{,}5}.$$

Aräometrische Analyse.

§ 529. Wenn Kali und Natron als schwefelsaure Salze mit einander gemengt sind, so kann man ihre relative Menge im Gemische durch ein Verfahren bestimmen, was sich auf die Zunahme der Dichtigkeit stützt, die bei der Auflösung von schwefelsaurem Natron in einer gesättigten Lösung von reinem schwefelsaurem Kali stattfindet. Diese Zunahme wird noch dadurch viel deutlicher, daß die Auflöslichkeit des schwefelsauren Kali durch die Anwesenheit des schwefelsauren Natron beträchtlich vermehrt wird.

Da man die Dichtigkeit der erhaltenen Lösung durch Einsenken eines Aräometers bestimmt, so ist es zweckmäßig, auf der Spindel desselben eine Scale aufzutragen, deren Theilungen oder Grade direct den Natrongehalt des aufgelösten Salzgemenges in Procenten ausdrücken; man nennt ein so graduirtes Instrument ein Natrometer.

Wir wollen nun festsetzen, man löst bei einer constanten Temperatur von 20° stets 50 Gr. von dem zu prüfenden Gemische der wasserfreien schwefelsauren Salze von Kali und Natron in 300 Cubikcentimetern einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. In dieser muß jedoch bei allen Bestimmungen, auch nach erfolgter Lösung des schwefelsauren Natron, noch ein Ueberschuß von festem schwefelsauren Kali zugegen sein. Es wird dann die Skale des Natrometers, dessen Grade direct den Natrongehalt der geprüften Mischung in Procenten angeben, folgendermaßen angefertigt: Der Nullpunkt wird durch Einsenken der Spindel in eine bei 20° gesättigte Lösung von reinem schwefelsaurem Kali bestimmt. Den tiefsten Punkt an der Scale, der also angiebt, daß das geprüfte Salz reines wasserfreies schwefelsaures Natron

ist, findet man durch Auflösung von 50 Gr. dieses Salzes in 300 Cubikcentimetern jener Lösung. Der Punkt, bis zu dem die Spindel des Natrometers jetzt einsinkt, wird mit der Zahl bezeichnet, die den procentischen Natrongehalt des wasserfreien schwefelsauren Natron umgiebt, also 43,65. Es müssen nun noch einige Grade zwischen 0 und 43,65 auf der Skale bestimmt werden. In 300 Cubikcent. der Lösung des schwefelsauren Kali werden statt des reinen schwefelsauren Natron 50 Gramm von bekannten Gemengen beider Salze aufgelöst, und der jedesmalige Stand des Aräometers in der Lösung mit der Zahl bezeichnet, die den Natrongehalt des Salzgemenges in Procenten angiebt. Da man in den Lösungen ja stets überschüssiges festes schwefelsaures Kali haben muß, so ist es klar, daß man bei Anfertigung der Skale keine Gemenge beider Salze aufzulösen braucht, sondern nur die Menge des schwefelsauren Natron, die in 50 Gramm desjenigen Salzgemenges enthalten gewesen sein würde, dessen entsprechender Grad am Natrometer bestimmt werden soll.

Das so graduirte Natrometer kann zur Bestimmung des Natrongehaltes in allen solchen Salzgemengen dienen, die nur Kali und Natron als Basen und von Säuren entweder Schwefelsäure enthalten, oder nur solche Säuren, die sich durch Schwefelsäure leicht ganz austreiben lassen. In letzterem Falle zersetzt man 50 Gr. des Salzgemenges mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockne, um die flüchtigen Säuren zu verjagen. Der Rückstand wird in wenigem heißen Wasser wieder aufgelöst und die freie Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die Flüssigkeit wird bis 20° abgekühlt, dabei scheidet sich meistens viel schwefelsaures Kali aus. Man filtrirt die Lösung in einen Probircylinder, an dem man bezeichnet hat, wie weit er von 300 Cubikcentimetern Flüssigkeit erfüllt wird. Man spült das ausgeschiedene schwefelsaure Kali mit einer bei 20° gesättigten Lösung dieses Salzes ab, bis die im Probircylinder vereinigte Lösung den Strich erreicht hat, der 300 C. C. angiebt. Das eingesenkte Natrometer giebt dann direct den Natrongehalt des geprüften Salzgemenges in Procenten an.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren wird eine constante Temperatur vorausgesetzt; das Instrument läßt sich aber auch so

einrichten, daß man bei jeder beliebigen Temperatur den Natrongehalt bestimmen kann. Es werden dann zwei Skalen auf die Spindel aufgetragen: die eine giebt für jeden Centigrad des Thermometers den Punkt an, bis zu dem die Spindel in eine gesättigte Lösung von reinem schwefelsauren Kali einsinkt; wir wollen diese die Temperaturskale nennen; die zweite, die Natronskale giebt dagegen die Procente von Natron im Gemenge an. Die Nullpunkte beider Skalen fallen zusammen; wenn man also bei 0° probirt, so findet sich der Natrongehalt direct auf der Natronskale; probirt man aber bei 25°, so sinkt das Instrument schon in einer Lösung von reinem schwefelsaurem Kali, die bei dieser Temperatur gesättigt ist, bis zu dem Niveau, welches 8 Procent Natron anzeigen würde. Folglich muß hieher der Nullpunkt einer Natronskale für eine Temperatur von 25° fallen.

Es hat sich gezeigt, daß die Intervalle der einzelnen Grade an der Natronskale um so kleiner werden, je reicher an Natron das Gemenge wird, während die einzelnen Grade der Temperaturskale, welche durch die Dichtigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen von schwefelsaurem Kali bestimmt werden, ziemlich gleichen Abstand von einander haben. Probirt man also ein Gemenge mit dem Natrometer bei der Temperatur t, so muß man den Stand m des Niveaus der Flüssigkeit an der Temperaturskale notiren, dann von der Zahl m die Zahl t abziehen, welche die Temperatur der Flüssigkeit angiebt und auf der Natronskale die Zahl n der Grade aufsuchen, welche der Zahl (m — t) der Grade auf der Temperaturskale entspricht. Diese letztere Zahl giebt dann hinreichend genau für praktische Bestimmungen die Natronprocente im Salzgemenge an.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum.

Aequivalent: Ba = 858,0.

§ 530. Das Baryum wird durch Zersetzung des Baryumoxydes mittelst der elektrischen Säule dargestellt. Man thut etwas Quecksilber in eine Platinschaale, die mit dem negativen Pole der Säule in leitender Verbindung steht. Auf das Quecksilber gießt man eine gesättigte wässrige Lösung des Baryumoxydes, was gewöhnlich Baryt genannt wird; in jener Lösung müssen sich noch zahlreiche Krystalle von Barythydrat befinden. In dies Gemenge taucht man den positiven Pol der Säule. Baryt und Wasser werden nun gleichzeitig zersetzt. Das Baryum wird sogleich vom Quecksilber aufgelöst, was dadurch dickflüssig wird. Wenn das Quecksilber ziemlich viel Baryum aufgenommen hat, so nimmt man es heraus, trocknet es rasch ab und destillirt das Quecksilber in einem Strome von Stickgas oder Wasserstoffgas von der Legirung ab. Erhitzt man dann bis zum Rothglühen, so bleibt in der Retorte zuletzt nur eine Metallkugel von Baryum übrig; da aber bei dieser Hitze das Glas vom Baryum stark angegriffen wird, so läßt man zweckmäßiger die Temperatur nicht so hoch steigen.

Dies Metall kann auch durch Zersetzung des wasserfreien Baryts mittelst Kaliumdampf bei Rothglühhitze erhalten werden.

In die Mitte eines an beiden Enden offenen eisernen Rohrs bringt man ein Platinschiffchen mit wasserfreiem Baryt; etwas näher dem vorderen Ende zu, legt man einige Stücken Kalium, worauf man gleich einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch das Rohr streichen läßt. Der Theil des Rohrs, wo der Baryt liegt, wird nun zum starken Rothglühen erhitzt, wodurch sich bald auch das Kalium in Dampf verwandelt, der, bei Berührung mit Baryt, diesem gleich den Sauerstoff entzieht. Es bildet sich Ba-

rium und Kali. Man läßt dann das Rohr in dem ununterbrochenen Strome von Wasserstoffgas vollständig erkalten, worauf das Baryum aus dem Inhalte des Schiffchens mit Quecksilber ausgezogen wird. Von dem Amalgam wird das Quecksilber in einem Strome von Wasserstoffgas abdestillirt, worauf das metallische Baryum zurückbleibt.

Das Baryum ist dann in Farbe und Glanz dem Silber ganz ähnlich. Es besitzt eine gewisse Dehnbarkeit. Bei Rothglühhitze schmilzt es, doch ist es nicht so flüchtig, daß man es destilliren kann. Seine Dichtigkeit ist größer als die der concentrirten Schwefelsäure, denn eine Kugel von Baryum sinkt in ihr zu Boden.

Das Baryum ist so leicht oxydirbar, daß es schon an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und kaltes Wasser sogleich zersetzt.

Die Baryum-Verbindungen zeichnen sich vor denen der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden durch ihre große Dichtigkeit aus. Dieser Eigenschaft verdankt das Metall seinen Namen (von βαρύς, schwer).

Verbindungen des Baryum mit Sauerstoff.

§ 531. Wir kennen zwei Verbindungen des Baryum mit Sauerstoff: das Monoxyd, BaO, Baryt genannt; und das Bioxyd, BaO^2, was Baryumsuperoxyd genannt wird.

Baryummonoxyd oder Baryt. — In der Natur finden sich zwei unlösliche Barytsalze, die zur Darstellung des Baryts dienen können, der kohlensaure und der schwefelsaure Baryt. Der kohlensaure Baryt verliert beim Glühen in einem heftigen Gebläsefeuer seine Kohlensäure vollständig und hinterläßt reinen Baryt. Mischt man den kohlensauren Baryt vorher mit Kohle, so verliert er seine Kohlensäure schon bei viel schwächerer Erhitzung, was durch das Bestreben der Kohle, der Kohlensäure die Hälfte ihres Sauerstoffs zu entziehen, veranlaßt wird; es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas. Da man hierbei den kohlensauren Baryt gern mit überschüssiger Kohle mengt, so bleibt dann der Baryt mit Kohle gemengt zurück, was aber gleichgültig bleibt, wenn man den Baryt in Wasser lösen will.

Gewöhnlich löst man den kohlensauren Baryt in Salpetersäure auf und verdampft die Lösung, so daß der wasserfreie salpetersaure Baryt krystallisirt. Das trockne Salz wird in eine Porcellanretorte (Fig. 349.) gebracht, deren Oeffnung mittelst eines durchbohrten Korkes unvollkommen verschlossen ist, und die Retorte in einem Reverberirofen allmählig stärker erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. In der Retorte bleibt dann der Baryt als eine poröse grauweiße Masse von geschmolzenem Ansehn zurück. Aber nicht der Baryt, als solcher, hat hier eine Schmelzung erlitten, denn er ist auch bei den höchsten Hitzgraden unserer Oefen unschmelzbar, doch schmilzt er vor dem Knallgasgebläse; nur der salpetersaure Baryt ist hier geschmolzen, er verdickt sich mit der zunehmenden Zersetzung, bis endlich eine feste blasige Masse zurückbleibt.



Fig. 349.

§ 532. Um aus dem natürlichen schwefelsauren Baryt, dem sogenannten Schwerspathe, Baryt darzustellen, wird dies Salz zuerst durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reducirt. Zu diesem Zwecke mengt man das fein gepulverte Mineral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Kohlenpulver; die Mischung wird dann mit etwas fettem Oel zu einem steifen Teige angemengt, welcher dann in einem hessischen Tiegel einer guten Rothglühhitze ausgesetzt wird. Der Zusatz von Oel bezweckt, daß alle Salztheilchen mit Kohle in Berührung kommen. Das Oel, was die Masse des schwefelsauren Baryts ganz durchdringt, wird in der Hitze zersetzt; die Kohle, die dabei zurückbleibt, ist dann mit der Substanz des Schwerspathes aufs innigste gemengt.

Statt der Kohle kann man auch solche organische Substanzen anwenden, die bei ihrer Zersetzung in der Hitze viel Kohle zurücklassen und außerdem noch vorher schmelzen, wie Zucker, Stärke, Colophon. Die geglühte Masse wird mit siedendem Wasser be-

handelt. Die abfiltrirte Lösung des Schwefelbaryum wird mit Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, wobei sich unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid salpetersaurer Baryt bildet; der dann, nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockne, durch Glühen in wasserfreien Baryt verwandelt wird.

§ 533. Der reine Baryt (auch Aetzbaryt genannt) hat große Verwandtschaft zum Wasser: gießt man ein wenig Wasser auf ein Stück Baryt, so findet eine starke Erhitzung statt, wobei ein Theil des Wassers als Dampf entwickelt wird; hat man nicht zu viel Wasser zugesetzt, so zerfällt dabei der Baryt zu einem weißen Pulver von Barythydrat; dieses verliert sein Wasser durch bloßes Erhitzen nicht mehr.

Das Barythydrat, was bei chemischen Arbeiten oft Anwendung findet, läßt sich durch Behandlung des reinen Baryts mit Wasser leicht darstellen; doch kann man es auch direkt aus der Auflösung des Schwefelbaryum erhalten, dessen Bereitung vorher (§ 532.) angegeben wurde. Kocht man die Lösung des Schwefelbaryum mit Kupferoxyd, so erhält man unlösliches Schwefelkupfer und eine Lösung von Barythydrat:

$$BaS + CuO = BaO + CuS.$$

Die vollständige Umwandlung des Schwefelbaryum in Barythydrat erkennt man leicht daran, daß eine helle Probe der Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen weißen Niederschlag von Bleioxydhydrat und keinen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei giebt. War die angewandte Lösung von Schwefelbaryum concentrirt, so scheidet sich beim Erkalten der zersetzten Lösung Barythydrat in Krystallen aus. War die Lösung aber verdünnt, so muß sie durch rasches Abdampfen concentrirt werden.

Das Barythydrat scheidet sich bei raschem Erkalten der heißen gesättigten Lösung in breiten Blättern aus, bei langsamen Erkalten krystallisirt es in großen Prismen. Die Krystalle enthalten 10 Aeq. Wasser, also ist ihre Formel $BaO + 10HO$; beim Erhitzen lassen sich 9 Aeq Wasser leicht austreiben; das nun zurückgebliebene Hydrat, $BaO + HO$, läßt sich durch die Wärme

allein nicht weiter zersetzen. Dies Monohydrat des Baryts schmilzt beim Rothglühen; es ist nicht merklich flüchtig. Es löst sich in 2 Th. siedendem und in 20 Th. kaltem Wasser. Seine Lösung reagirt stark alkalisch; an freier Luft zieht sie rasch Kohlensäure an und trübt sich dann durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt.

Die löslichen Verbindungen des Baryum gehören zu den starken Giften.

§ 534. Die Zusammensetzung des Baryts, BaO, ergiebt sich aus der Analyse des Chlorbaryum, BaCl; dies letztere enthält im krystallisirten Zustande Wasser, was sich aber durch Erhitzung leicht vollständig austreiben läßt. Man löst also 10 Gr. wasserfreies Chlorbaryum in Wasser auf; die kochende Lösung wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das gefällte Chlorsilber wird 13,773 Gr. betragen, also 3,406 Gr. Chlor enthalten.

Demnach enthalten 10 Gr. Chlorbaryum:

Chlor	3,406 Gr.
Baryum	6,594 "
	10,000 Gr.

Die Menge von Sauerstoff, welche 6,594 Baryum in Baryt verwandelt, ergiebt sich aus der Proportion:

$$443{,}2 : 100 = 3{,}406 : x; \text{ also } x = 0{,}768.$$

Der Baryt besteht also aus:

Baryum	6,594 Gr.
Sauerstoff...	0,768 "
Baryt	7,362 Gr.

Das Aequivalent des Baryum ergiebt sich dann aus den Proportionen:

$$\left.\begin{aligned} 0{,}768 : 6{,}594 &= 100 : x \\ \text{oder } 3{,}406 : 6{,}594 &= 443{,}2 : x \end{aligned}\right\} \text{ also } x = 858{,}0.$$

Der Baryt besteht demnach aus:

1 Aeq.	Baryum	858,0	89,57
1 "	Sauerstoff....	100,0	10,43
1 "	Baryt	958,0	100,00

Das Chlorbaryum enthält nun:

1 Aeq.	Baryum.....	858,0	65,94
1 „	Chlor.......	443,2	34 06
1 „	Chlorbaryum.	1301,2	100,00

§ 535. **Baryumbioxyd.** — Der Baryt wird in Baryumbioxyd verwandelt, wenn er bei einer Temperatur von 300—400° in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt wird. Man bringt den Baryt in Stücken in eine grüne Glasretorte, auf deren Boden man einen Strom von Sauerstoffgas gelangen läßt; bei zweckmäßigem Erhitzen absorbirt dann der Baryt das Sauerstoffgas, ohne daß die Stücke ihre Form änderten; sie werden dabei grauer. Das Baryumbioxyd verbindet sich leicht mit Wasser zu einem weißen, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Hydrate. Dieses wird beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff als Barythydrat gelöst. Wie wir früher (§ 89.) sahen, dient das Baryumbioxyd zur Bereitung des Wasserstoffbioxydes.

Salze des Baryummonoxydes oder Barytsalze.

Schwefelsaurer Baryt.

§ 536. Dieses Salz findet sich als Mineral krystallisirt; es bildet oft in den älteren Gebirgsformationen beträchtliche Gänge. Von seiner großen Dichtigkeit, durch die es sich unter den Verbindungen der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden mit Metalloiden auszeichnet, hat es den mineralogischen Namen: Schwerspath erhalten. Seine Dichtigkeit ist nämlich 4,4. Es ist unlöslich in Wasser; selbst wenn man das Wasser mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure ansäuert, ist die Löslichkeit kaum merklich. Man erhält es deshalb immer, sobald man einer barythaltigen Lösung eine schwefelsäurehaltige hinzusetzt. Diese Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts benutzt man oft, wenn man die Schwefelsäure aus einer Auflösung abscheiden will. Soll dabei keine neue Säure in die Auflösung kommen, so bedient man sich dazu des Barythydrates. Damit sich der gefällte schwefelsaure Baryt rasch als schweres Pulver absetzt, erhitzt man gern die Lösung

vor dem Fällen zum Sieden, vorausgesetzt, daß nicht andere Gründe diese Erhitzung der Lösung verbieten.

Der niederfallende schwefelsaure Baryt reißt gern von den in der Lösung befindlichen Salzen etwas mit sich nieder; bei chemischen Analysen hat man deshalb den Niederschlag sehr sorgfältig auszuwaschen; vorzüglich ist jener Uebelstand bei Anwesenheit von salpetersauren Alkalien in der Lösung zu bemerken. Man läßt deshalb den Niederschlag gut absetzen, gießt dann vorsichtig die klare Lösung ab, und läßt den Niederschlag mit Wasser sieden, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist.

Der schwefelsaure Baryt löst sich in concentrirter Schwefelsäure; beim Verdünnen mit Wasser wird er aber wieder ausgeschieden. Er besteht aus:

1	Aeq.	Baryt	958,0	65,71
1	„	Schwefelsäure	500,0	34,29
1	„	schwefelsaurer Baryt	1458,0	100,00

Salpetersaurer Baryt.

§ 537. Die Bereitung dieses Salzes aus dem natürlichen kohlensauren Baryt ist schon oben (§ 531 u. 532) angegeben. Es krystallisirt in wasserfreien regulären Oktaedern. Es fordert zur Lösung 8 Th. kaltes und 3 Th. kochendes Wasser. In verdünnten Säuren löst es sich viel weniger, weshalb es aus einer gesättigten wässrigen Lösung durch einen starken Zusatz von Salpetersäure als ein krystallinisches Pulver gefällt wird.

Kohlensaurer Baryt.

§ 538. Der kohlensaure Baryt findet sich natürlich in Krystallen und führt als Mineral den Namen Witherit. Man erhält ihn künstlich durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Baryt oder von Chlorbaryum mit kohlensaurem Alkali als einen weißen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Kaltes Wasser löst kaum 1/4000 davon auf, Kohlensäure befördert aber seine Lösung. Er schmilzt bei Weißglühhitze und verliert dabei seine Kohlensäure.

Verbindungen des Baryum mit Schwefel.

§ 539. Die Bereitung des Einfach-Schwefelbaryum durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle wurde schon vorher (§ 532) beschrieben. Aus der gelben wässrigen Lösung der geglühten Masse kann man das Schwefelbaryum BaS (Baryum-Monosulfuret) in blättrigen farblosen Krystallen erhalten, die sich in Wasser farblos lösen.

Die Polysulfurete des Baryum erhält man durch Sieden der Auflösung des Monosulfuretes mit der erforderlichen Menge Schwefel; bei großem Ueberschusse an Schwefel bildet sich stets Baryum-Pentasulfuret BaS^5. Auch beim Rothglühen von Baryt mit Schwefel erhält man Polysulfurete von Baryum.

Das Monosulfuret BaS verhält sich gegen die Sulfide wie eine Schwefelbasis und giebt damit zahlreiche Schwefelsalze.

Verbindung des Baryum mit Chlor.

§ 540. Man kennt nur eine Verbindung des Baryum mit Chlor. Das Chlorbaryum erhält man entweder durch Auflösung des natürlichen kohlensauren Baryts in Chlorwasserstoffsäure oder durch Zersetzung einer Auflösung von Schwefelbaryum (§ 532.) mit Chlorwasserstoffsäure. Durch Abdampfen der Lösung erhält man krystallisirtes wasserhaltiges Chlorbaryum $BaCl+2HO$. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser leicht; das wasserfreie Salz schmilzt dann bei Rothglühhitze.

Das Chlorbaryum löst sich bei 16° in 2,3 Th. Wasser, beim Sieden in 1,3 Th. Wasser.

In Fabriken erhält man das Chlorbaryum durch Glühen von gemahlenem schwefelsauren Baryt in einem Reverberirofen mit der Hälfte seines Gewichtes von Chlorcalcium, was bei der Ammoniakbereitung als Nebenprodukt gewonnen wird. Die geglühte Masse wird fein gepulvert und mit kaltem Wasser unter fleißigem Umrühren ausgezogen, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt; die Auflösung von Chlorbaryum wird möglichst schnell decantirt und dann

zur Krystallisation abgedampft. Ließe man die Lösung des Chlorbaryum längere Zeit oder bei höherer Temperatur mit dem schwefelsauren Kalk in Berührung, so würde in Folge gegenseitiger Zersetzung wieder Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt gebildet werden. Wahrscheinlich würde man bei diesem Verfahren eine reichere Ausbeute erhalten, wenn man vor dem Glühen dem Gemenge noch etwas Kohle zusetzte; weil sich dann, wie bei der Sodabereitung ein unlösliches Calcium-Oxysulfür, ($2\,CaS + CaO$), bilden und die vollkommnere Abscheidung des Chlorbaryum gestatten würde.

Unterscheidende Merkmale der Barytsalze.

§ 541. Die wässrigen Lösungen von Barytsalzen, werden durch reines Ammoniak nicht gefällt.

Die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak geben darin einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Schwefelsäure, wie die Lösung ihrer Salze, erzeugen in Barytlösungen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der sich weder in Wasser, noch in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure merklich auflöst. Wie sich die Strontiansalze und die des Bleioxydes, die mit den Barytsalzen diesen Charakter theilen, von den letzteren unterscheiden lassen wird später näher angegeben werden. Die Bleisalze lassen sich sogleich dadurch erkennen, daß sie durch Wasserstoffsulfid geschwärzt werden in Folge einer Abscheidung von Schwefelblei, während die Barytsalze dadurch nicht verändert werden.

Strontium.

Aequivalent: $Sr = 548{,}0$.

§ 542 Das Strontium und seine Verbindungen haben mit dem Baryum und dessen entsprechenden Verbindungen eine sehr große Aehnlichkeit. Die dort angewandten Darstellungsweisen

gelten deshalb auch hier für das Strontium und seine Verbindungen.

Das Strontium findet sich, wie das Baryum, in der Natur als kohlensaures und als schwefelsaures Salz. Das kohlensaure Salz erhielt von seinem ersten Fundorte, Strontian in Schottland, den mineralogischen Namen: Strontianit. Das natürliche schwefelsaure Salz heißt Coelestin; es findet sich mehr in den jüngeren Gebirgsformationen, während der schwefelsaure Baryt hauptsächlich in den älteren vorkommt.

Verbindungen des Strontium mit Sauerstoff.

§ 543. Das Strontium bildet, analog dem Baryum, zwei Verbindungen mit Sauerstoff: Das Strontium-Monoxyd oder den Strontian SrO und das Strontiumbioxyd SrO^2 (auch Strontiumsuperoxyd genannt).

Strontian wird ganz wie der Baryt dargestellt, dem er auch im Ansehn ganz gleicht.

Strontianhydrat bildet sich unter starker Erhitzung, sobald Strontian mit Wasser in Berührung kommt. Das krystallisirte Hydrat $SrO + 10HO$ verliert beim Erhitzen leicht 9 Aeq. Wasser; das letzte Aeq. Wasser läßt sich durch Erhitzen nicht austreiben.

Strontiumbioxyd wird in kleinen Krystallflittern erhalten, wenn man eine Lösung von Barythydrat mit Wasserstoffbioxyd versetzt.

Strontiansalze.

Salpetersaurer Strontian.

§ 544. Man stellt dies Salz, wie den salpetersauren Baryt dar. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der salpetersaure Strontian in wasserfreien regulären Oktaedern. Bei sehr niedriger Temperatur erhält man Krystalle von anderer Form, die wasserhaltig sind, nämlich: $SrO + NO^5 + 5HO$.

Da das Salz die Flamme schön purpurroth färbt, wie alle Strontiumverbindungen, so wird es zum Rothfeuer benutzt, wozu

man 40 Th. salpetersauren Strontian, 13 Th. Schwefel, 10 Th. chlorsaures Kali und 4 Th. Antimonoxysulfuret innig mengt.

Kohlensaurer Strontian.

§ 545. Er wird wie der kohlensaure Baryt erhalten. Bei Weißglühhitze verliert er alle Kohlensäure vollständig; er schmilzt aber nicht vor seiner Zersetzung, wie der kohlensaure Baryt.

Schwefelsaurer Strontian.

§ 546. Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze fällen aus den Lösungen von Strontianverbindungen schwefelsauren Strontian als einen weißen pulverigen Niederschlag. Dieser löst sich in Wasser etwas leichter auf, als der schwefelsaure Baryt, so daß eine wäßrige Lösung von schwefelsaurem Strontian auf Zusatz der Lösung eines Barytsalzes noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt.

Verbindungen des Strontium mit Schwefel.

§ 547. Für diese Verbindungen gilt in Betreff ihrer Darstellung und ihres Verhaltens ganz dasselbe, was von den entsprechenden Verbindungen des Baryum gesagt ist.

Verbindung des Strontium mit Chlor.

§ 548. Man erhält das Chlorstrontium durch Zersetzung des kohlensauren Strontians oder des Schwefelstrontium mit Chlorwasserstoffsäure; das krystallisirte wasserhaltige Chlorstrontium, $SrCl + 6HO$, ist so leicht löslich in Wasser, daß es schon an der Luft zerfließt. Starker Weingeist, der Chlorbaryum nicht auflöst, löst das Chlorstrontium in beträchtlicher Menge und dient deshalb oft, um diese beiden Chlormetalle zu scheiden, wenn sie gemengt sind.

Unterscheidende Merkmale der Strontiansalze.

§ 549. In den wäßrigen Lösungen der Strontiansalze giebt reines Ammoniak keinen Niederschlag, kohlensaure Alkalien bringen darin einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Strontian hervor.

Schwefelsäure und die Lösungen schwefelsaurer Salze fällen aus den Lösungen aller Strontianverbindungen schwefelsauren Strontian, der sich vom schwefelsauren Baryt durch etwas größere Löslichkeit in Wasser unterscheidet (§ 546).

Zur Unterscheidung der Strontiansalze von den Barytsalzen kann dann noch das chromsaure Kali dienen, wodurch in Barytlösungen ein gelber Niederschlag entsteht, während etwas verdünnte Strontianlösungen dadurch nicht gefällt werden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt in Barytsalzen einen farblosen Niederschlag, in Strontiansalzen aber nichts.

Die Strontiumverbindungen färben die Flamme schön purpurroth.

Calcium.

Aequivalent: $Ca = 250,0$.

§ 350. Das Calcium ist in der Natur sehr verbreitet; am gewöhnlichsten kommt das Calciumoxyd oder der Kalk mit Kohlensäure verbunden vor; der kohlensaure Kalk, mehr oder weniger rein, bildet den Kalkspath, den Marmor, den dichten Kalkstein, die Kreide, den Dolomit. Auch der schwefelsaure Kalk findet sich natürlich in bedeutenden Massen, als Gyps oder Alabaster, meistens in einzelnen Stöcken in den secundären und tertiären Formationen. In Verbindung mit Kieselsäure bildet der Kalk zahlreiche Mineralien in den älteren Formationen. Auch in der organischen Na-

tur findet sich das Calcium sehr häufig; die Schalen der Mollusken bestehen ihrer Masse nach fast ganz aus kohlensaurem Kalk; die Knochen der Wirbelthiere und des Menschen enthalten sehr viel phosphorsauren Kalk neben kohlensaurem Kalk.

Verbindungen des Calcium mit Sauerstoff.

§ 551. Wir kennen 2 Oxyde des Calcium, analog denen des Baryum; das Calcium-Monoxyd, CaO, was gewöhnlich Kalk genannt wird, und das Calcium-Bioxyd, CaO^2.

Der Kalk ist durch seine vielfache Anwendung, für theoretische, wie für praktische Zwecke von großer Wichtigkeit.

Im Großen stellt man den Kalk durch Glühen oder Brennen des natürlichen kohlensauren Kalks dar; will man reinen Kalk haben, so glüht man reinen (isländischen) Doppelspath oder reinen carrarischen Marmor in einem Tiegel bei einem starken Gebläsefeuer; vollkommen rein erhält man den Kalk indessen durch Zersetzung von reinem salpetersauren Kalk bei Rothglühhitze.

Der Kalk ist eine weiße, amorphe Substanz; ist er durch Glühen aus kohlensaurem Kalk erhalten, so zeigt er unverändert die Form des angewandten kohlensauren Kalks. Seine Dichtigkeit ist 2,3. Er schmeckt ätzend alkalisch und bläut die rothe Lakmustinktur stark. Der Kalk schmilzt in unsern Oefen auch bei den höchsten Temperaturen nicht, doch erleidet er vor dem Knallgasgebläse eine beginnende Schmelzung.

Der Kalk verbindet sich mit Wasser unter beträchtlicher Erhitzung, sie wird am stärksten, wenn man den Kalk mit seinem halben Gewichte von Wasser übergießt. Dies Umwandeln des Kalks in Hydrat nennt man das Löschen des Kalks und das Kalkhydrat gelöschten Kalk. Der Kalk vergrößert bei dem Löschen sein Volum beträchtlich und zerfällt, falls man nicht zuviel Wasser zusetzte zu einem lockeren, weißen und milde anzufühlenden Pulver, dem Monohydrate des Kalks $CaO + HO$; hat man mehr Wasser zugesetzt, so bildet sich ein mehr oder weniger dicker Brei oder eine milchige Flüssigkeit, die man Kalkmilch nennt.

Die wäßrige Lösung des Kalks, das Kalkwasser, enthält kaum $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes an Kalk. An der Luft zieht das Kalkwasser rasch Kohlensäure an; dabei überzieht es sich mit einer weißen Haut von kohlensaurem Kalk. Bei langsamen Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe setzt die Lösung kleine Krystalle von Kalkhydrat, $CaO + HO$, ab.

Der Kalk löst sich in heißem Wasser weniger, als in kaltem; so daß sich das kalt gesättigte Kalkwasser beim Erhitzen trübt.

Läßt man den gebrannten Kalk an der Luft liegen, so zieht er aus derselben rasch Wasser und Kohlensäure an, wobei er zu einem lockeren Pulver zerfällt und in eine bestimmte Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk $(CaO + CO^2) + (CaO + HO)$ verwandelt wird. Da jedoch in der Luft stets mehr Wasserdampf als Kohlensäure vorhanden ist, so bildet sich jene Verbindung erst nach langer Einwirkung der Luft, während sich anfangs mehr Kalkhydrat bildet.

§ 552. Die Zusammensetzung des Kalks ergiebt sich aus der Analyse des Chlorcalcium auf dieselbe Weise, wie wir die Zusammensetzung des Baryts aus der Analyse des Clorbaryum ableiteten (§ 532); man kann aber auch die Analyse des kohlensauren Kalks dabei zu Grunde legen. Man bedient sich dazu des sehr reinen natürlichen kohlensauren Kalks, z. B. des Doppelspathes von Island; man wägt davon einige kleine Stücke in einem Platintiegel genau ab. Gesetzt sein Gewicht sei $= P$. Der mit seinem Deckel bedeckte Tiegel wird in einen hessischen Tiegel gestellt, dessen Deckel mit Thon verstrichen wird. Das Ganze wird dann in einem tüchtigen Gebläsefeuer, wenigstens zwei Stunden lang stark erhitzt, so daß sicher alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten wird der Platintiegel mit dem zurückgebliebenen reinen Kalk gewogen. Es sei p das Gewicht des Kalks, so ist $(P - p)$ das Gewicht der verjagten Kohlensäure. Wenn nun der kohlensaure Kalk aus 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Kohlensäure $= 275{,}0$ besteht, so ergiebt sich das Aequivalent des Kalks aus der Proportion:

$$(P - p) : p = 275 : x.$$

Auf diese Weise hat sich x = 350,0 gefunden. Nehmen wir nun an, daß 1 Aeq. Kalk aus 1 Aeq. Calcium und 1 Aeq. Sauerstoff = 100 besteht, so ist dann das Aequivalent des Calcium 250.

Die Zusammensetzung des Kalks ist also folgende:

1 Aeq.	Calcium	250,0	71,43
1 „	Sauerstoff . .	100,0	28,57
1 „	Kalk	350,0	100,00.

Man muß sich bei hieser Bestimmung aber gut überzeugen, ob der geglühte Kalk auch wirklich ganz frei von Kohlensäure war. Dies ist aber leicht zu entscheiden, denn der reine Kalk löst sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Gasentwickelung auf; enthielt der Kalk aber noch Kohlensäure, so wird diese durch die stärkere Säure gasförmig entwickelt.

Man kann die vorige Analyse dadurch controlliren, daß man den erhaltenen reinen Kalk in schwefelsaures Salz verwandelt. Hiezu löscht man den Kalk zuerst mit wenig Wasser; worauf man Schwefelsäure im Ueberschuß zusetzt. Man verdampft dann vorsichtig zur Trockne und erhitzt den Tiegel zuletzt zum Rothglühen, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Das Gewicht des zurückgebliebenen wasserfreien schwefelsauen Kalks $CaO + SO^3$, sei = Q, so wird (Q — p) die Gewichtsmenge der Schwefelsäure sein, die sich mit dem Gewichte p von Kalk zu schwefelsaurem Kalk verbunden hat. Da das Aequivalentgewicht der Schwefelsäure = 500,00 ist, so ergiebt sich das Aequivalent des Kalks aus der Proportion:

$$(Q - p) : p = 500 : x$$

Der Werth, den man hier für x findet, muß dann mit demjenigen übereinstimmen, welchen die Analyse des kohlensauren Kalks ergeben hat.

§ 553. Eine der wichtigsten praktischen Anwendungen findet der Kalk bei Bereitung der verschiedenen Arten von Mörtel, worin er einen Hauptbestandtheil bildet. Hiezu wird der natürliche kohlensaure Kalk in besonderen Schachtöfen, die man Kalköfen nennt, gebrannt. Die Kalksteine sind sehr selten reiner kohlensaurer Kalk; fast immer findet sich in ihnen ein mehr oder weniger be-

deutender Gehalt von Magnesia, Eisenoxyd, Quarz, Thon u. s. w. Die Güte des Kalks hängt vielfach von dem Grade der Reinheit des Kalksteins ab, aus dem er gewonnen ist, und von der Art seiner Verunreinigungen. Sobald im Kalksteine der Gehalt an jenen fremden Substanzen irgend beträchtlich wird, so zeigt sich der daraus gebrannte Kalk in seinen Eigenschaften sehr verschieden vom reinen Kalk. So erhitzt er sich beim Benetzen mit Wasser nur wenig, und nimmt dabei nur wenig an Volum zu oder wie man sagt: er geht nur wenig auf, und bildet mit mehr Wasser keinen bindenden Teig. Man sagt dann, der Kalk ist mager. Ist der Gehalt des Kalksteins an fremden Körpern nur unbedeutend, so kommt der daraus gebrannte Kalk dem ganz reinen in seinen Eigenschaften fast gleich; er erhitzt sich beim Löschen mit Wasser bedeutend, geht stark auf u. s. w.; diesen Kalk nennt man fetten Kalk. Wir werden bei dem Mörtel sehen, daß beide Arten des Kalks besonders angewandt werden. Wir wollen jetzt die Fabrikation des fetten Kalks näher beschreiben.

§ 554. Der Kalkstein läßt sich in einem Schachtofen leichter von Kohlensäure befreien, als in einem Tiegel. Dieser Umstand wird dadurch veranlaßt, daß sich Gase aus ihren Verbindungen leichter entwickeln, wenn sich die Verbindungen in der Atmosphäre eines fremden Gases befinden. So verliert ein Hydrat sein Wasser theilweise oder gänzlich, wenn man es bei einer gewissen Temperatur einem Strome von trockner Luft aussetzt; dagegen verlieren manche Hydrate nichts merkliches von ihrem Wasser, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserdampf erwärmt werden. Wenn der kohlensaure Kalk in einem bedeckten Tiegel geglüht wird, so befindet er sich beständig in einer Atmosphäre von Kohlensäure; im Schachtofen ist er aber von einem Gasgemenge umgeben, in dem die Luft, im Vergleich zur Kohlensäure, bedeutend vorherrscht. Im letzteren Falle muß demnach die Zersetzung des kohlensauren Kalks schneller und leichter statt finden.

Die verschiedenen Kalksteine werden nicht alle gleich leicht zersetzt, selbst dann nicht immer, wenn sie in Bezug auf ihre Reinheit einander ziemlich gleich stehen. Die durch den Grad der Cohäsion bedingte verschiedene Festigkeit der Substanz ist hier von

großem Einflusse. Die Kreide, ein sehr lockerer kohlensaurer Kalk, zersetzt sich viel leichter als der Kalkspath und der Marmor, die beide einen durch krystallinische Struktur viel festeren und dichteren kohlensauren Kalk darstellen.

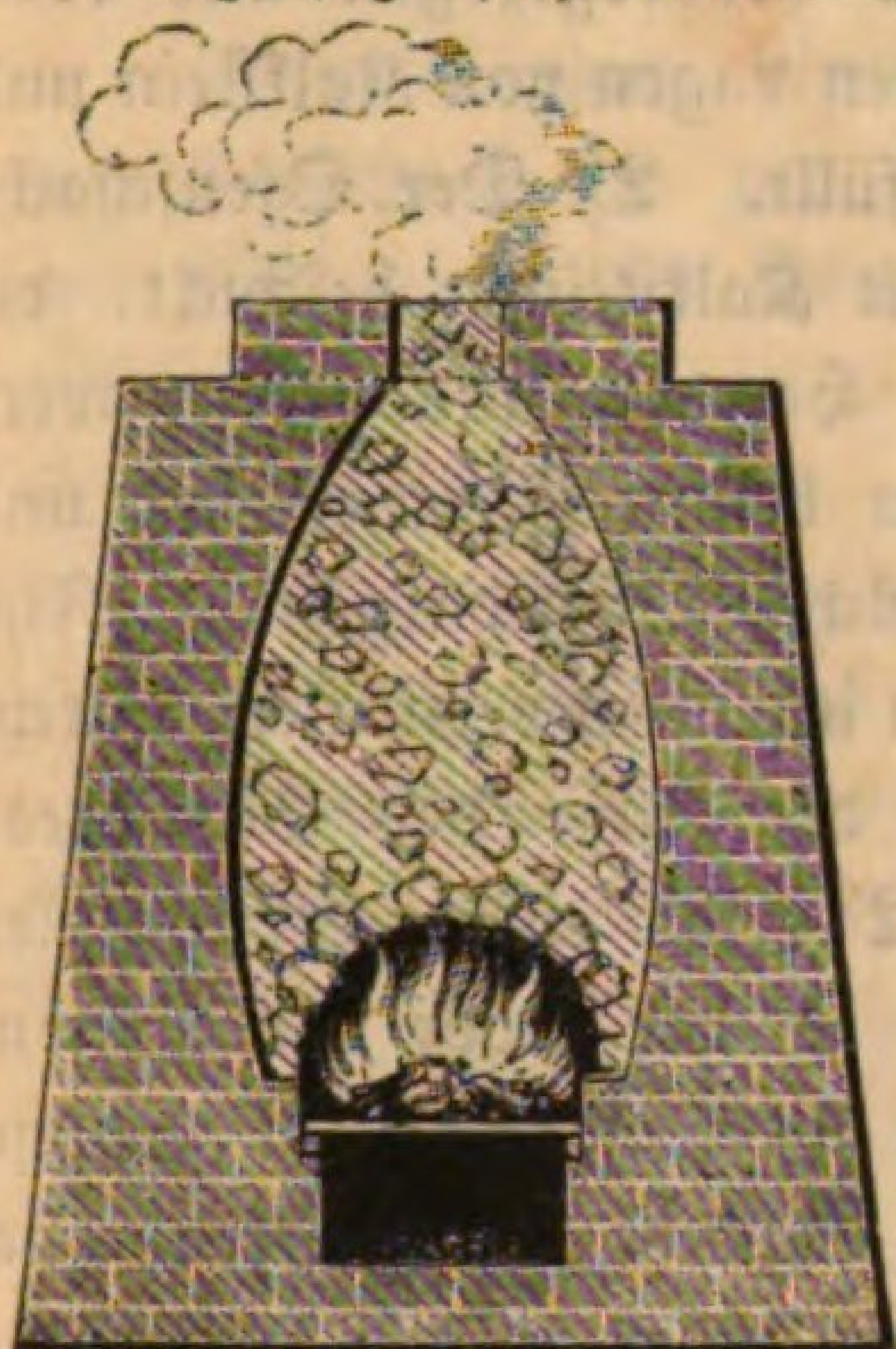


Fig. 350.

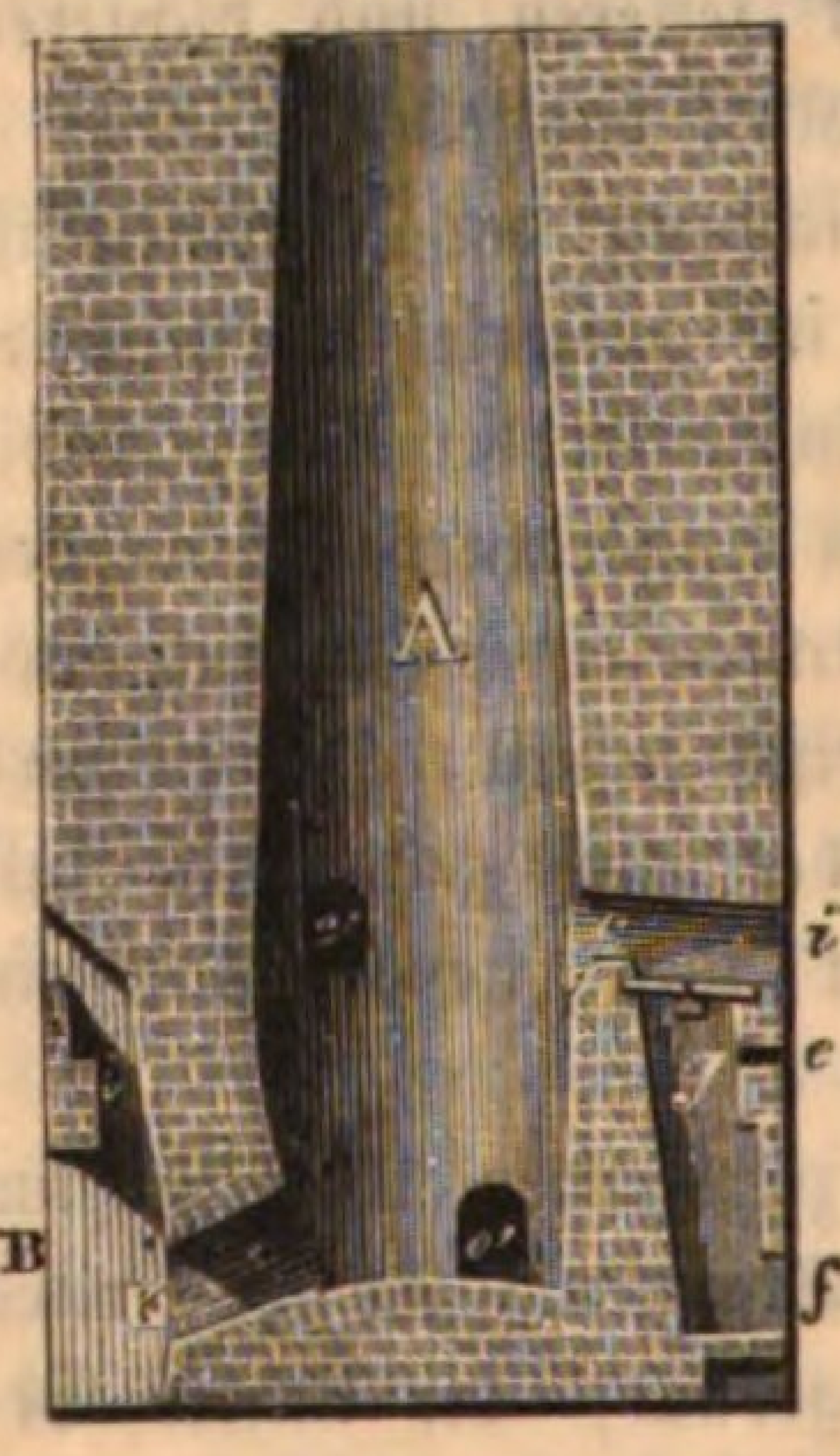
Die Einrichtung der Kalköfen ist hauptsächlich in zweierlei Weise verschieden: sie sind entweder zum periodischen Brennen eingerichtet und werden nach dem Brennen einer Füllung ausgeleert und frisch gefüllt; oder es wird fortwährend der gar gebrannte Kalk herausgebracht und neuer Kalkstein nachgefüllt.

Fig. 350 zeigt einen Kalkofen zum periodischen Brennen. Er hat etwa 3 Meter Höhe. Er ist aus Backsteinen gebaut; die innere Bekleidung muß aus feuerfesten Ziegeln bestehen. Am unteren Theile des Ofens sind eine oder mehrere Oeffnungen, um den gar gebrannten Kalk herausziehen zu können. Beim Einlegen des Kalks baut man zuerst aus größeren Kalksteinen über dem Roste, auf dem das Brennmaterial brennen soll, ein Gewölbe; dieses muß die ganze Last der Kalksteine tragen, womit der Schacht gefüllt wird. Auf dem Roste brennt man Reisholz, Wellen oder Torf. Anfangs feuert man mäßig, damit sich die ganze Masse erhitzen kann. Nach 12 Stunden verstärkt man das Feuer und unterhält es so, bis auch die oberen Kalksteine gar gebrannt sind, worauf dann das Feuern eingestellt und der Ofen ausgeleert wird.

Das ununterbrochene Brennen des Kalks in den stehenden Kalköfen ist viel vortheilhafter, weil man die Wärme spart, die bei dem Anwärmen und dem Abkühlen der periodischen Oefen verloren geht. Deßhalb bedient man sich derselben überall da, wo der Kalk stets sicheren Absatz findet. Die Einrichtung hiezu ist von zweierlei Art: 1) der Ofenschacht wird mit abwechselnden Schichten von Kalkstein und Steinkohle beschickt, die dann nach-

einander im Ofen niedergehn. Der gar gebrannte Kalk wird stets aus den unteren Oeffnungen des Ofens hervorgezogen und oben mit wechselnden Lagen von Kalkstein und Kohle nachgefüllt. 2) Der Ofenschacht wird ganz mit Kalksteinen beschickt, die von seitlichen Heerden aus erhitzt werden. In den beiden Figuren 351 und 352 ist ein solcher Ofen dargestellt Fig. 351 zeigt ihn in einem vertikalen Durchschnitte nach der Achse des Schachtes; und Fig. 352 zeigt einen horizontalen Durchschnitt, in der Höhe der Seitenheerde g, g′, g″ von Fig. 351 genommen. Der Schacht des Ofens hat 8—10 Meter Höhe; innen ist er mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet. Der Ofen wird an eine steile Böschung eines Hügels gebaut, so daß man auf einer schwach geneigten Zufuhr leicht zur oberen Oeffnung des Ofens gelangen kann. An der Basis des Schachtes sind drei Oeffnungen o, o′, o″ angebracht, die schwach nach außen geneigt sind; sie dienen zum Herausziehen des Kalks. Drei andere Oeffnungen c, c′, c″ befinden sich in der Schachtwand etwa 2 Meter über seiner Sohle. Sie stehen mit den Rosten g, g′, g″ in Verbindung, auf denen sich die Feuerung befindet. Die zur Verbrennung erforderliche Luft dringt durch die Zuglöcher e ein; ihre Menge läßt sich durch außen angebrachte Schieber reguliren. Die Oeffnungen o, o′, o″ und i, i′, i″ werden durch Thüren von Eisenblech geschlossen. Im Gemäuer des Ofens befinden sich gewölbte Oeffnungen B, die dem Arbeiter den Zutritt zu den Schachtöffnungen o, o′, o″ gestatten, um den gar gebrannten Kalk herauszuziehen; damit die Hitze, welche der eben aus dem Ofen gezogene Kalk ausstrahlt, dem Arbeiter nicht

Fig. 351.



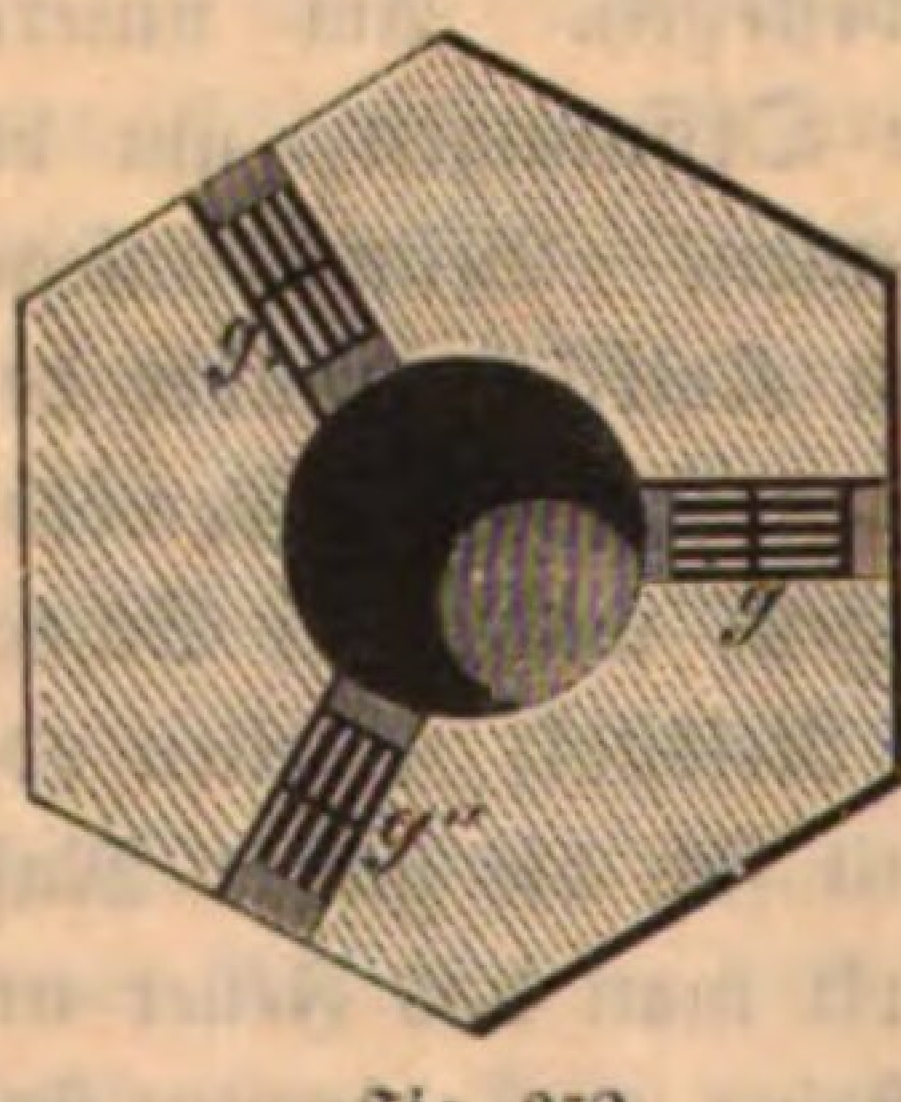


Fig. 352.

zu lästig wird, sind über den Oeffnungen o senkrechte Kamine l angebracht, durch die die heiße Luft sogleich fortgeführt wird.

Beim Beginne einer Campagne füllt man den untern Theil des Schachtes bis zur Höhe der Roste g, g', g'' mit Reisholz, und füllt dann den Ofen mit Kalksteinen. Man zündet nun zuerst jenes Reisholz an, worauf dann auch auf den Rosten das Feuer angemacht wird. Hier brennt man entweder Steinkohlen von geringer Qualität oder Torf. Nachdem die unteren Lagen von Kalkstein durch das Reisholzfeuer gar gebrannt und allmählig niedergegangen sind, werden nun auch die höheren Schichten durch die von den Rosten entwickelte Hitze gar gebrannt. Alle 12 Stunden wird der gebrannte Kalk vom Boden des Schachtes ausgeleert, während der Schacht oben durch Nachschütten stets voll erhalten wird. So geht die Campagne fort, bis der Zustand des Ofens die Fortsetzung hindert.

§ 555. Man bedient sich bei chemischen Arbeiten oft des in Kalköfen gebrannten Kalks. Da dieser aber an seiner Oberfläche stets durch die Asche des Brennmaterials verunreinigt ist, folglich Alkalien als schwefelsaure Salze und als Chlormetalle enthält, so entfernt man diese Verunreinigungen da, wo sie lästig sein könnten, auf folgende Weise; der Kalk wird mit wenig Wasser gelöscht, so daß er nur zu einem pulverigen Hydrate zerfällt; dieses wird auf einem Spitzbeutel so lange mit Wasser gewaschen, bis sich das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit einer Silberlösung nicht mehr trübt. Das Hydrat wird dann in einem hessischen Tiegel geglüht. Man erhält so einen sehr fein zertheilten Kalk, der zu den meisten Anwendungen hinreichend rein ist.

Calciumbioxyd CaO^2 (Calciumsuperoxyd) erhält man beim Versetzen des Kalkwassers mit Wasserstoffbioxyd, wo sich dann das Calciumbioxyd in kleinen Krystallblättchen abscheidet. Diese Verbindung verliert schon bei mäßiger Wärme die Hälfte ihres Sauerstoffs.

Salze des Calcium-Monoxydes oder Kalksalze.

Schwefelsaurer Kalk.

§ 556. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur theils wasserfrei, $CaO + SO^3$, vor, (in der Mineralogie: Anhydrit oder Karstenit) theils mit Krystallwasser, $CaO + SO^3 + 2HO$, als Gyps oder Alabaster bekannt. Diese beiden Mineralien treten häufig in den Flötzlagern der Trias in bedeutenden linsenförmigen Lagern oder Stöcken auf, wo sie gewöhnlich von Steinsalz begleitet werden. Auch in der unteren Tertiärformation finden sich Gypsstöcke. Dieser geologischen Formation gehören die Gypsmassen der Umgebungen von Paris an. Die Gypslager liegen hier zwischen Mergellagen, welche dem Grobkalk, dem Bausteine von Paris, aufgelagert sind. Der hieher gehörige Gyps ist eine Süßwasserbildung, was sich leicht aus den Flußmuscheln der angrenzenden Schichten ergiebt.

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk, oder der Anhydrit hat eine Dichte von 2,9. Er bildet dichte Massen von krystallinischer Textur und ziemlicher Härte. Er findet sich bisweilen in bestimmbaren Krystallen, die dem vierten oder orthorhombischen Krystallsysteme angehören. Er schmilzt bei Rothglühhitze; beim langsamen Erkalten erstarrt er zu einer Masse von krystallinischem Gefüge, deren Blätterdurchgänge auf die Form der natürlichen Krystalle führen.

Der schwefelsaure Kalk mit Krystallwasser oder der Gyps, $CaO + SO^3 + 2HO$, findet sich oft natürlich in meßbaren Krystallen gut ausgebildet, die sich von den meisten krystallisirten Mineralien durch ihre geringe Härte unterscheiden lassen, indem sie sich schon mit dem Nagel ritzen lassen. Diese Krystalle sind meistens hemitrop, oder Zwillingskrystalle, dem fünften oder klinorhombischen Krystallsysteme angehörig (§ 38, Fig. 107 und 108). Ganz ähnliche und oft recht saubere Krystalle setzen sich manchmal auf den Reisern der Gradirhäuser ab, bei der Concentration von Salzsoolen. Bei einem anderen Falle von Hemitropie entstehen

abgeplattete linsenförmige Massen, deren Außenflächen schwach gekrümmt sind. Diese Massen lassen sich leicht nach den beiden schiefen Achsen spalten und der so erhaltene Spaltungskörper hat eine pfeilspitzenförmige Gestalt (Fig 353). Er läßt sich mit einem Federmesser in äußerst zarte völlig durchsichtige und farblose Blättchen spalten, die dann nach der Richtung der beiden andern Blätterdurchgänge leicht zerbrechen, wodurch rhomboidale Blättchen entstehen.

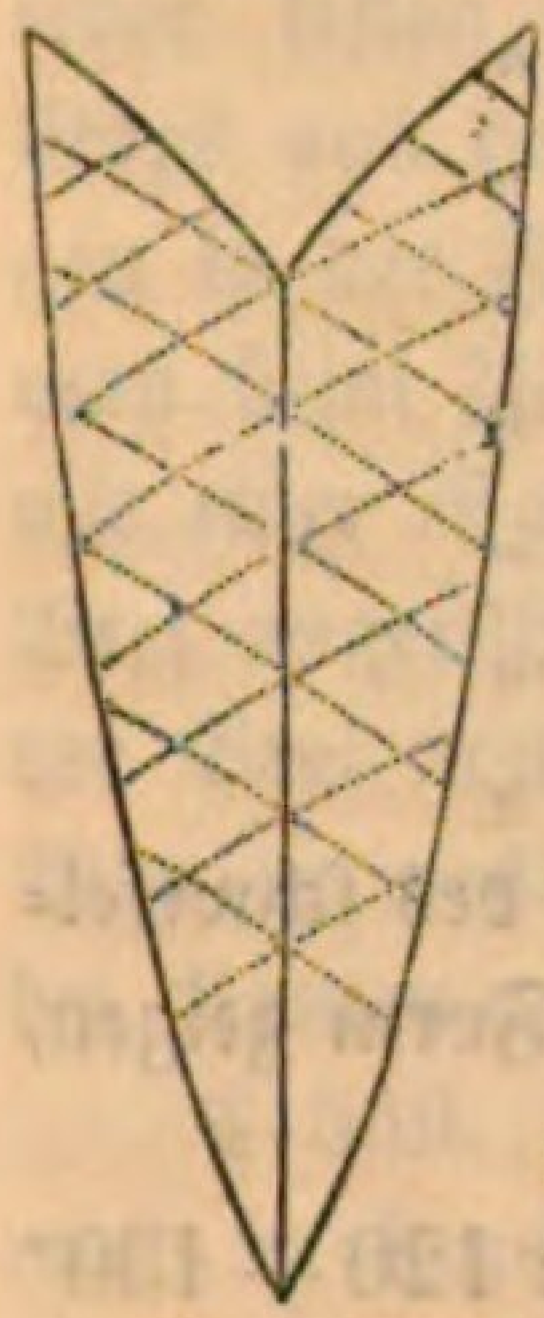


Fig. 353.

Ein schwefelsaurer Kalk mit einem anderen Wassergehalte setzt sich oft in den Dampfkesseln von Hochdruckmaschinen ab, die mit gypshaltigem oder sogenannten selenitischem Wasser gespeist werden. Die Formel dieser Verbindung ist: $2(CaO + SO^3) + HO$.

Oft sind die Gypskrystalle unregelmäßig in einander verschlungen und bilden dann bald farblose, bald durch Eisenoxydhydrat gefärbte Massen, den Alabaster. Er dient zu verschiedenen Schmuckgegenständen z. B. Vasen, Uhrgestellen. Auch der gemeine Gyps besteht aus einem Aggregat von Krystallen; meistens ist er aber mit verschiedenen fremdartigen Beimengungen verunreinigt, vorzüglich mit kohlensaurem Kalk, Thon und Sand.

Der gemeine Gyps in den Umgebungen von Paris enthält:

Schwefelsauren Kalk . .	70,39
Wasser	18,77
Kohlensauren Kalk . . .	7,63
Thon	3,21
	100,00.

§ 557. Der schwefelsaure Kalk ist in Wasser wenig löslich; 1000 Theile Wasser lösen bei 15° ungefähr 2 Th. Aehnlich dem schwefelsauren Natron löst Wasser von 35° am meisten schwefelsauren Kalk; erhitzt man die kalt gesättigte Gypslösung zum Sieden, so trübt sie sich.

100 Th. Wasser lösen bei	0° . . .	0,205	schwefelsauren Kalk.
„	5° . . .	0,219	„
„	12° . . .	0,233	„

100 Th. Wasser lösen bei	20° . . .	0,241	schwefelsauren Kalk.
„	30° . . .	0,249	„
„	35° . . .	0,254	„
„	40° . . .	0,252	„
„	50° . . .	0,251	„
„	60° . . .	0,248	„
„	70° . . .	0,244	„
„	80° . . .	0,239	„
„	90° . . .	0,231	„
„	100° . . .	0,217	„

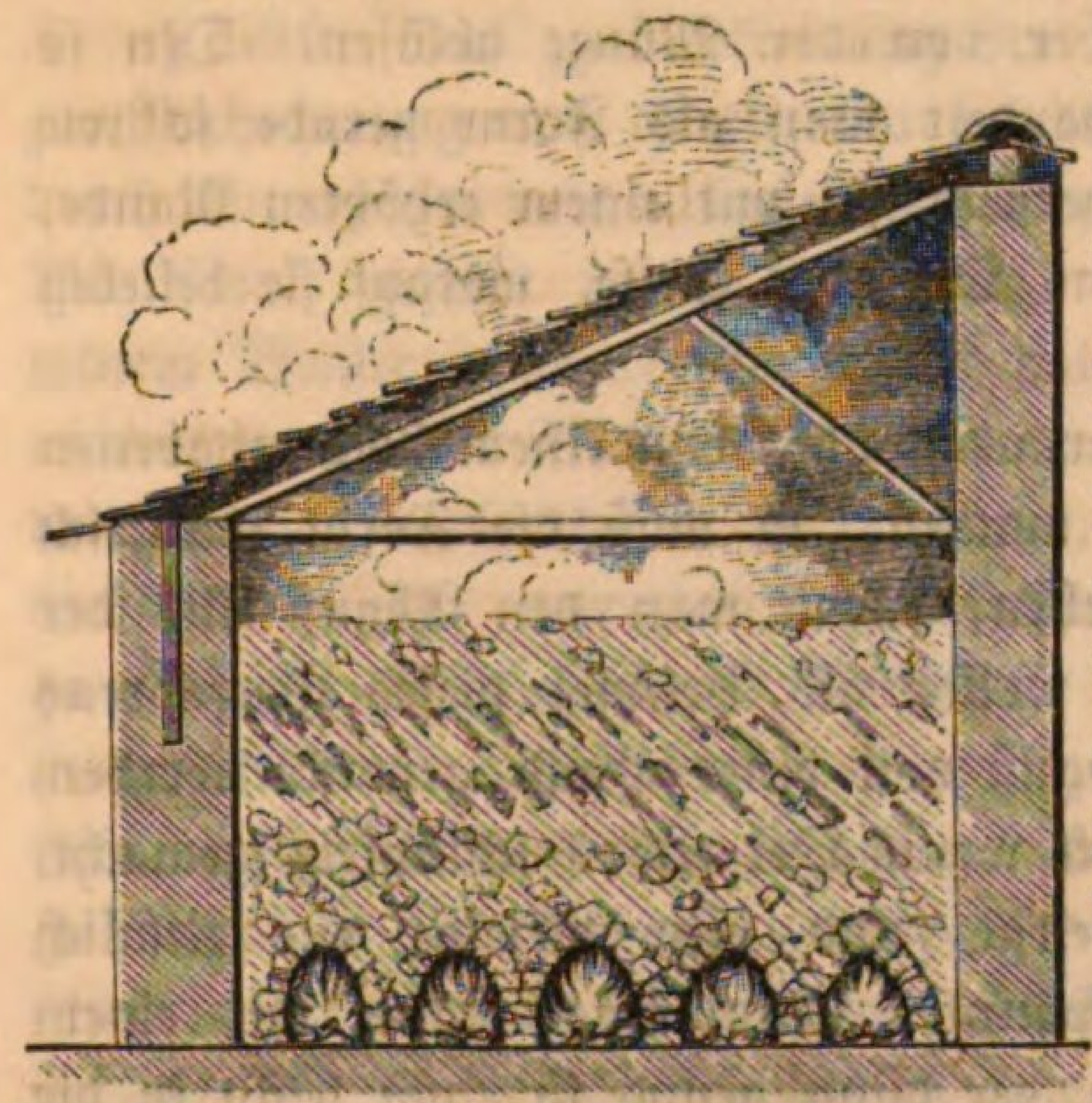
Bei langsamem Verdampfen liefert die Auflösung des schwefelsauren Kalks kleine glänzende Krystalle, die dieselbe Form zeigen, wie der natürliche wässerhaltige Gyps.

§ 558. Beim Erhitzen verliert der Gyps zwischen 120—130° sein Wasser vollständig; der zurückgebliebene wasserfreie Gyps nimmt in Berührung mit Wasser unter Erwärmung sein Krystallwasser wieder auf; wurde er aber über 160° erhitzt, so nimmt er nachher sein Krystallwasser nur sehr langsam wieder auf. Hat man den Gyps bis zum Rothglühen erhitzt, so scheint er, wie der natürliche Anhydrit, sein Wasser gar nicht wieder anziehen zu wollen; verschiedene geologische Beobachtungen machen es aber doch wahrscheinlich, daß sich auch der Anhydrat mit der Zeit in Gyps verwandeln kann. Der in der Rothglühhitze geschmolzene Gyps erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche dieselben Blätterdurchgänge zeigt, wie der natürliche Anhydrit.

Auf diese Eigenschaft des Gypses bei mäßigem Erhitzen sein Krystallwasser zu verlieren, es aber wieder rasch aufzunehmen, wenn er hernach mit Wasser in Berührung kommt, gründet sich seine Anwendung zum Mörtel und zu Abgüssen. Man mengt den wasserfreien fein gepulverten Gyps rasch mit Wasser zu einem flüssigen Brei an, dabei sind zwar anfangs die Theilchen des wasserfreien Gyps mechanisch in Wasser aufgeschwemmt, sehr bald verbindet er sich aber mit einer bestimmten Menge Wasser. Indem so ein Theil des flüssigen Wassers verschwindet, die bisher unzusammenhängenden Theilchen sich zu kleinen Gypskrystallen an einander fügen, welche enggedrängt, gleichsam in einander verfilzt

erscheinen, verwandelt sich der angerührte Gypsbrei bald in eine feste Masse. Ein Gypsbrei füllt alle Räume einer Form, in die er gegossen wird, genau aus; bald gesteht aber der ganze Brei zu einer festen Masse, die man bald nachher als ein festes Stück Gyps aus der Form nehmen kann, und die dann alle Vertiefungen in der Form als Relief wiedergiebt. Auf dieselbe Art erhält man beim Ueberziehen einer Mauer aus unregelmäßigen Steinen mit einer Schicht von gebranntem Gyps, der mit Wasser zum Brei angerührt ist, eine ganz ebene Fläche, auf der sich, so lange der Brei noch nicht erstarrt ist, beliebige Formen abdrücken lassen. Man verwendet zu solchen Zwecken ungeheure Mengen von Gyps bei Bauten, um Mauern, Wände und Decken zu verzieren.

§ 559. Der zur Verwendung bei Bauten bestimmte Gyps wird in Haufen unter einem Dache gebrannt (Fig. 354). Zuerst wird mit größeren Gypsblöcken eine Reihe kleiner Gewölbe gebaut, worauf der zu brennende Gyps gebracht wird, jedoch die größeren Stücke zu unterst. Unter den Gewölben brennt man Reiser oder Gestrüpp. Die Flamme zieht durch die ganze Masse hindurch. Man läßt die Verbrennung nur langsam vor sich gehen, damit die Temperatur in den untersten Lagen nicht zu hoch steigt. Denn, wie wir gesehen haben, gesteht der zu stark gebrannte Gyps beim Anmengen mit Wasser nicht mehr wieder zu einer festen Masse. Wenn der Gyps gar gebrannt ist, was sich am Ansehn der Masse leicht erkennen läßt, so sondert man die Stücke, welche zu wenig, und die, welche zu stark gebrannt sind, von denen, die gerade gar gebrannt sind. Letztere werden fein gestampft oder gemahlen, gesiebt und verpackt.


Fig. 354.

§ 560. Auch um Abdrücke von Gegenständen darzustellen, die man in zahlreichen Exemplaren vervielfältigen will, bedient man sich des Gypses; dabei dient ein vertiefter Abdruck als Form, um neue Abdrücke zu erhalten, die den ursprünglichen Gegenstand wiederum als Relief darstellen.

Um die Form zu einer Münze herzustellen umgiebt man nur die Münze mit einem Rande von Wachs oder Carton, bestreicht sie dann sehr schwach mit Oel, damit sich der Gyps hernach leicht ablösen läßt, worauf man mit einem Pinsel einen ziemlich dünnen Gypsbrei gut in alle Vertiefungen der Münze hineinbringt, so daß keine Luftblasen zwischen Gyps und Münze bleiben. Man gießt nun mit einem Löffel einen dickeren Gypsbrei nach, bis zur Höhe des Randes. Wenn die Masse erstarrt ist, so kehrt man das Ganze um; ein paar Schläge auf die Münze lassen sich dann den Gyps scharf und sauber von der Münze ablösen. Den so erhaltenen Hohlabdruck behandelt man als Form gerade so wie vorher die Münze: man versieht sie mit einem erhöhten Rande, bestreicht sie innen mit etwas Oel oder Seife, worauf sie beliebig oft ausgegossen wird.

Will man von einem runden oder von einem hoch erhabenen Gegenstande einen Abguß machen, so muß die Form natürlich aus mehreren Stücken bestehen, damit man den Abguß aus der Form nehmen kann. Wir wollen als Beispiel dieses Verfahrens annehmen, es solle ein Abguß von einer Hand gemacht werden, so wird die Hand zuerst mit wenig Oel etwas schlüpfrig gemacht, dann auf eine Serviette gelegt, und über dieselbe ein ziemlich starker Seidenfaden ausgespannt. Man trägt dann mit einem Pinsel einen Gypsbrei auf, der dünn genug ist, um leicht in die kleinsten Falten der Haut einzudringen. Bevor dieser gestehen kann, gießt man mit einem Löffel einen dickeren Gypsbrei auf, den man in alle Lücken gut eindringen läßt; man bringt allmählig mehr Gypsbrei hinzu, bis die Form überall eine Dicke von mehren Centimetern besitzt, und wartet nun einige Minuten, bis der Gyps anfängt zu erstarren; dann hebt man den seidenen Faden am einen Ende senkrecht in die Höhe und schneidet so die Form in zwei fast gleiche Theile. Man wartet noch einige Minuten, bis

der Gyps noch etwas fester geworden ist, worauf man die beiden Hälften der Form auseinander nimmt, um die Hand herausziehen zu können. Nach ihrer Wiedervereinigung bilden beide Theile eine Form, die mit Oel bestrichen und beliebig oft mit Gypsbrei ausgegossen wird.

Auf ähnliche Weise werden die Formen angefertigt, in denen man Statuen und andere Kunst- oder Schmuck-Gegenstände in Gyps abgießt, wobei freilich meistens die Form aus zahlreicheren Stücken zusammengesetzt werden muß.

Der Gyps, welcher zu Abgüssen feiner Gegenstände dienen soll, muß reiner sein, als der gemeine Gyps und dazu besonders sorgfältig gebrannt werden, ohne daß er mit dem Brennmaterial in Berührung kommt.

§ 561. Das zur Bekleidung von Mauern und Säulen, oder zur Nachahmung von allerlei Marmorsachen verwandte Stuck wird durch Anmengen von ausgelesenem Gyps mit Leimwasser erhalten. Der Gyps gesteht dann langsamer, als beim Anmengen mit reinem Wasser. Zu weißem Stuck muß man auch farblosen Leim anwenden, z. B. Fischleim; die Farben des Stucks erhält man durch Zusatz verschiedener Metalloxyde, Oxydhydrate oder Salze. Gebänderte oder marmorirte Stuckaturarbeiten erhält man durch zweckmäßige Mischung von Gypsbrei, der mit Leimwasser angemacht und mit verschiedenen Metalloxyden gefärbt ist. Bei geschickter Behandlung des Gemenges kann der Arbeiter beliebige Zeichnungen hervorbringen. Der so angerührte Brei wird nun schichtenweise auf die Gegenstände befestigt, die man bedecken will. Sobald die Masse hinreichend fest geworden ist, benetzt man ihre Oberfläche mit Wasser, reibt sie mit Bimstein ab, so daß sie ganz glatt und eben wird, worauf man sie mittelst eines Pinsels mit einer sehr dünnen Lage von Gypsbrei überzieht, der stärker geleimt ist, als die frühere Masse, und mit der Hand noch sehr gleichförmig geebnet wird. Ist die Fläche trocken, so wird sie mit Tripel und einem Ball von feinem Leinen polirt. Von Zeit zu Zeit wird die Oberfläche mit etwas Baumöl benetzt und das Poliren bis zur Herstellung einer vollkommenen Politur fortgesetzt.

§ 562. Seit einiger Zeit wendet man zum Abguß von Kunstsachen einen mit Alaun versetzten Gypsbrei an, der härter wird als der gewöhnliche, außerdem ein hübscheres Ansehen hat, weil er nicht so matt ist, sondern sogar etwas durchscheinend ist. Um diesen Alaungyps zu bereiten, brennt man den Gyps zuerst wie gewöhnlich; man wirft ihn dann sogleich in eine gesättigte Alaunlösung. Nach 6 Stunden zieht man ihn aus diesem Bade, läßt ihn an der Luft trocknen und brennt ihn nun zum zweiten Male, wobei er bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Er wird nun gemahlen und wie anderer Gyps verwandt. Oft wird er, statt mit reinem Wasser, mit einer Alaunlösung angemacht. Der Alaungypsbrei erstarrt nicht so augenblicklich, wie der gewöhnliche Gyps, sondern ist oft noch nach mehreren Stunden weich. Durch diesen läßt sich der Stuck vortheilhaft ersetzen. Mit gleichen Theilen Sand gemengt giebt er eine äußerst harte Masse.

Kohlensaurer Kalk.

§ 563. Der kohlensaure Kalk ist eine von den Substanzen, die auf der Oberfläche unserer Erde am meisten verbreitet sind. Bisweilen findet er sich in isolirten gut ausgebildeten Krystallen, deren mannigfache Formen wir von zwei Grundformen ableiten, die nicht mit einander zu vereinigen sind, sondern zwei ganz verschiedenen Krystallsystemen angehören, also einen Dimorphismus des kohlensauren Kalks anzeigen. Dieser Fall von Dimorphismus war einer der zuerst beobachteten. Die gewöhnlichste Form des kohlensauren Kalks ist ein Rhomboeder, dessen Seitenkantenwinkel 105° messen; doch kommen auch äußerst zahlreiche davon abgeleitete Formen häufig vor. Alle diese Krystalle bieten drei gleich deutliche Blätterdurchgänge dar, die ein Rhomboeder von 105° liefern. Sehr große und völlig klare rhomboedrische Bruchstücke der Art liefert Island, den für die Optik so wichtigen Doppelspath. Die zweite von der ersten also ganz verschiedene Form des kohlensauren Kalks ist ein gerades rectanguläres Prisma, was dem vierten oder orthorhombischen Krystallsystem angehört. Die Mineralogen nennen den kohlensauren Kalk, der in dieser Form

oder der davon abgeleiteten krystallisirt: Arragonit. Krystalle beider Formen lassen sich auch künstlich erhalten. Versetzt man die Auflösung eines Kalksalzes in der Kälte mit einem kohlensauren Alkali, so wird kohlensaurer Kalk als ein voluminöser Niederschlag gefällt, der sich nach einiger Zeit in einen körnigen Niederschlag verwandelt, worin das Mikroskop deutlich kleine Rhomboeder erkennen läßt. Gießt man hingegen eine siedende Lösung eines Kalksalzes in eine heiße Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man sogleich ein dichtes Pulver, worin das Mikroskop kleine Arragonitkrystalle erkennen läßt. Wenn man kleine Arragonitkrystalle vorsichtig erhitzt, so sieht man, wie sie heftig zerspringen und zu Staub zerfallen. Ist dabei die Temperatur nicht bis zum Rothglühen gestiegen, so hat die Substanz keine Aenderung in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Gewichte erlitten. Das Zerfallen jenes Arragonits wurde nur durch eine Aenderung im Krystallsystem verursacht; die mikroskopische Untersuchung des Pulvers zeigt deutlich, daß es aus kleinen rhomboedrischen Krystallen besteht.

Das Kalkhydrat löst sich in beträchtlicher Menge in Zuckerwasser auf. Eine solche Lösung zieht an der Luft Kohlensäure an und der so gebildete kohlensaure Kalk setzt sich in vollkommen durchsichtigen rhomboedrischen Krystallen ab. Bei sehr niedriger Temperatur setzt sich kohlensaurer Kalk mit Krystallwasser ab; diese Krystalle verwandeln sich aber bei Temperaturen über 0° rasch in den gewöhnlichen kohlensauren Kalk.

§. 564. Der kohlensaure Kalk findet sich in sehr vielen Quellwassern, worin er durch Kohlensäure gelöst erhalten wird. Wenn solches Wasser an der Luft steht, so verliert es seine freie Kohlensäure und der kohlensaure Kalk scheidet sich dann aus der Lösung ab; er bildet so kalkige Incrustationen, die mit der Zeit beträchtlich anwachsen können. Erfolgt die Ausscheidung des kohlensauren Kalks aus sehr heißem Wasser, wie z. B. in Karlsbad, so ist der ausgeschiedene Kalk Arragonit, wie der Karlsbader Sprudelstein. Aus kaltem Wasser setzt sich der gewöhnliche kohlensaure Kalk ab; ein Beispiel von sehr reichlicher Abscheidung und rascher Incrustation liefert die Fontaine von Saint-Allyre bei

Clermont, welche die Gegenstände, die man ihrem niederfallenden Wasser einige Tage lang aussetzt, mit einer kalkigen Kruste überzieht. Auf dieselbe Weise entstehen die kalkigen Stalaktiten und Stalagmiten, die sogenannten Tropfsteine (Fig. 355) vieler Höhlen.



Fig 355.

Das von oben durch die Felsritzen herabsinkende Wasser fällt in Tropfen von der Wölbung der Höhle herab. Jeder Tropfen hängt eine Zeit lang dort, bevor er herabfällt; die Kohlensäure, die das Wasser bei seinem Durchsickern durch die Felsritzen absorbirt hatte und mittelst deren es auch kohlensauren Kalk auflöste, entweicht aus dem hängenden Tropfen und der kohlensaure Kalk scheidet sich ab. Wenn der Tropfen auf den Boden fällt, so setzt er dort wiederum kohlensauren Kalk ab; da sich nun diese Tropfen fast immer wieder auf derselben Stelle bilden, so muß sich eine von der oberen Wölbung herabhängende kalkige Incrustation, ein Stalaktik, bilden und stets weiter hinabwachsen. Gerade unter diesem herabhängenden Stalaktiten wird sich vom Boden aus allmählig ein ganz ähnlicher Stalagmit bilden; beide treffen endlich mit ihren Enden auf einander, verwachsen, und bilden endlich eine einzige Säule. Die krystallinische Struktur des kohlensauren Kalks in diesen Bildungen ist auf dem Bruche derselben leicht zu erkennen.

§ 565. Auch im Marmor ist der kohlensaure Kalk im krystallisirten Zustande vorhanden, die einzelnen Krystalle sind hier indessen sehr dicht gehäuft. Die verschiedenen Kalksteine, die sich in allen Flötzgebirgen finden und zwar häufig in mächtigen Schichten, bestehen aus kohlensaurem Kalk von sehr verschiedenem

Grade der Festigkeit. Der Kalkstein des Uebergangsgebirges ist, wie auch der des Secundär-Gebirges, sehr fest. Geringere Festigkeit zeigt dagegen meistens der Kalkstein des Tertiär-Gebirges. Die meisten Kalksteine sind reich an Abdrücken von Mollusken, ja einige erscheinen nur als ein Conglomerat von solchen Mollusken. Die Kreide ist eine aus kohlensaurem Kalk bestehende sehr lockere Gebirgsart des Tertiärgebirges.

Das Gehäuse der Mollusken, die Schalen der Vogeleier, die Panzer der Krebse bestehen fast gänzlich aus kohlensaurem Kalk; auch die Knochen der Wirbelthiere enthalten eine nicht unbedeutende Menge desselben.

§ 566. Beim Erhitzen verliert der kohlensaure Kalk unter dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre seine Kohlensäure, ehe er schmilzt. Erhitzt man ihn aber in einem luftdicht verschlossenen Flintenlaufe, so hindert der hohe Druck, welcher im Rohre wirkt, die Entwicklung der Kohlensäure und der kohlensaure Kalk schmilzt unzersetzt. Läßt man das Rohr langsam erkalten, so erstarrt die Masse krystallinisch und gleicht dann völlig dem Marmor. In reinem Wasser ist der kohlensaure Kalk nicht merklich löslich; in kohlensäurehaltigem Wasser löst er sich aber in merklicher Menge.

Salpetersaurer Kalk.

§ 567. Durch Auflösung des kohlensauren Kalks in Salpetersäure und Verdampfen der Lösung erhält man beim Erkalten der concentrirten Lösung den salpetersauren Kalk als eine krystallinische sehr zerfließliche Salzmasse.

Phosphorsaurer Kalk.

§ 568. 1. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk. Versetzt man eine Lösung von Chlorcalcium mit Phosphorsäure und darauf mit Ammoniak im Ueberschusse, so entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag, entsprechend der Formel: $3 CaO + PO^5$. Die Knochenasche besteht zu $^4/_5$ aus diesem Salze und $^1/_5$ kohlensaurem

Kalk. Durch Fällung eines aufgelösten Kalksalzes mit einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natron,

$$(2\,NaO + HO) + PO^5 + 24\,HO,$$

erhält man einen weißen gelatinösen Niederschlag, dessen Formel ist: $(2\,CaO + HO) + PO^5 + 4\,HO$. Löst man diesen Niederschlag noch in der Flüssigkeit zur Hälfte in Salpetersäure auf, so verwandelt sich der rückständige amorphe Niederschlag nach einiger Zeit in farblose glänzende blättrige Krystalle von derselben Zusammensetzung. Digerirt man ihn aber, statt mit der Säure, mit Ammoniak, so geht er in die erste Verbindung, $3\,CaO + PO^5$, über.

Digerirt man die Knochenasche mit Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaurer Kalk ab; die saure Lösung setzt nach gehörigem Eindampfen zarte Krystallblättchen ab, die man häufig doch uneigentlich sauren phosphorsauren Kalk nennt; ihre Formel ist: $(CaO + 2\,HO) + PO^5$. Dies Salz dient zur Darstellung des Phosphor (§ 207).

In der Natur findet sich eine wohl krystallisirte Verbindung von dreibasisch phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Fluorcalcium, Apatit genannt, worin Chlor und Fluor sich einander in wechselnden Mengen vertreten, nach der Formel:

$$3\,(3\,CaO + PO^5) + Ca \left\{ \begin{matrix} Cl \\ F \end{matrix} \right. .$$

2. Zweibasisch phosphorsauren Kalk erhält man durch Fällung eines Kalksalzes mit einer Lösung des zweibasisch phosphorsauren Natron, $2\,NaO + PO^5 + 10\,HO$, als einen weißen voluminösen Niederschlag, der sich aus einer Lösung in wässriger schwefliger Säure in Krystallen ausscheidet, die Krystallwasser enthalten: $2\,CaO + PO^5 + n\,HO$, und beim Uebergießen mit salpetersaurem Silberoxyd weißes zweibasisch phosphorsaures Silberoxyd im Niederschlage und salpetersauren Kalk in der Lösung geben.

3. Einbasisch phosphorsaurer Kalk wird erhalten durch Schmelzen des sogenannten sauren phosphorsauren Kalks

$$(CaO + 2\,HO) + PO^5$$

bei Rothglühhitze. Das vorher in Wasser lösliche Salz hinter-

läßt nach dem Glühen den einbasischen oder metaphosphorsauren Kalk, $CaO + PO^5$, als eine glasige in Wasser unlösliche Masse.

Chlorsaurer Kalk.

§ 569. Man erhält dies Salz in Lösung neben Chlorcalcium, wenn man Kalkmilch mit Chlorgas sättigt. Anfangs bildet sich Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk; setzt man das Einleiten von Chlorgas dann aber noch länger fort, nachdem sich der Kalk vollständig in jene beiden Produkte verwandelt hat, so tritt eine neue Einwirkung ein und es entsteht chlorsaurer Kalk, vorzüglich wenn man dabei vorsichtig erwärmt. Diese Lösung kann zur Bereitung des chlorsauren Kali dienen, indem man ihr Chlorkalium zusetzt, wodurch dann in Folge wechselseitiger Zersetzung chlorsaures Kali abgeschieden wird.

Unterchlorigsaurer Kalk.

§. 570. Dies Salz ist in Folge seiner ausgedehnten Anwendung zum Bleichen von großer Wichtigkeit geworden. In ganz reinem Zustande erhält man es durch theilweise Sättigung von Kalkmilch mit einer Auflösung von chloriger Säure; der Kalk muß dabei aber stets überschüssig bleiben, weil sich der unterchlorigsaure Kalk bei Anwesenheit von freier chloriger Säure sogleich in chlorsauren Kalk und in Chlorcalcium zersetzt:

$$3(CaO + ClO) = (CaO + ClO^5) + 2\,CaCl.$$

Die Auflösung des unterchlorigsauren Kalks bläut im ersten Augenblicke rothes Lakmuspapier, doch kurz darauf wird dies entfärbt.

Auf den gebrannten Kalk wirkt das Chlor bei gewöhnlichen Temperaturen gar nicht ein; läßt man aber Chlorgas langsam auf Kalkhydrat einwirken, so bildet sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium:

$$2\,CaO + 2\,Cl = (CaO + ClO) + CaCl.$$

Sobald alles Kalkhydrat in dieser Weise verwandelt ist, bewirkt eine fortgesetzte Behandlung der Produkte mit Chlorgas oft eine heftige weitere Einwirkung, indem aus dem unterchlorigsauren Kalk chlorsaurer Kalk und Chlorcalcium gebildet wird, zumal wenn die Masse erwärmt war.

§ 571. Der Chlorkalk des Handels ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Kalkhydrat, was man durch unvollkommenes Sättigen von gelöschtem Kalk mit Chlorgas erhält. Es wird zum Bleichen in sehr bedeutenden Mengen fabricirt.

Chlorgas wird aus einer schwach erwärmten Mischung von Kochsalz, Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Dazu dient ein Apparat, der aus einem inneren bleiernen Kübel abcd (Fig. 356) und einem äußeren aus Eisenblech besteht. Man läßt in den Zwischenraum zwischen den inneren und äußeren Kübel Wasserdampf einströmen, so daß sich die Temperatur auf etwa 60° hält. Der Dampf strömt durch die Oeffnung bei o ein. Die Oeffnung s dient

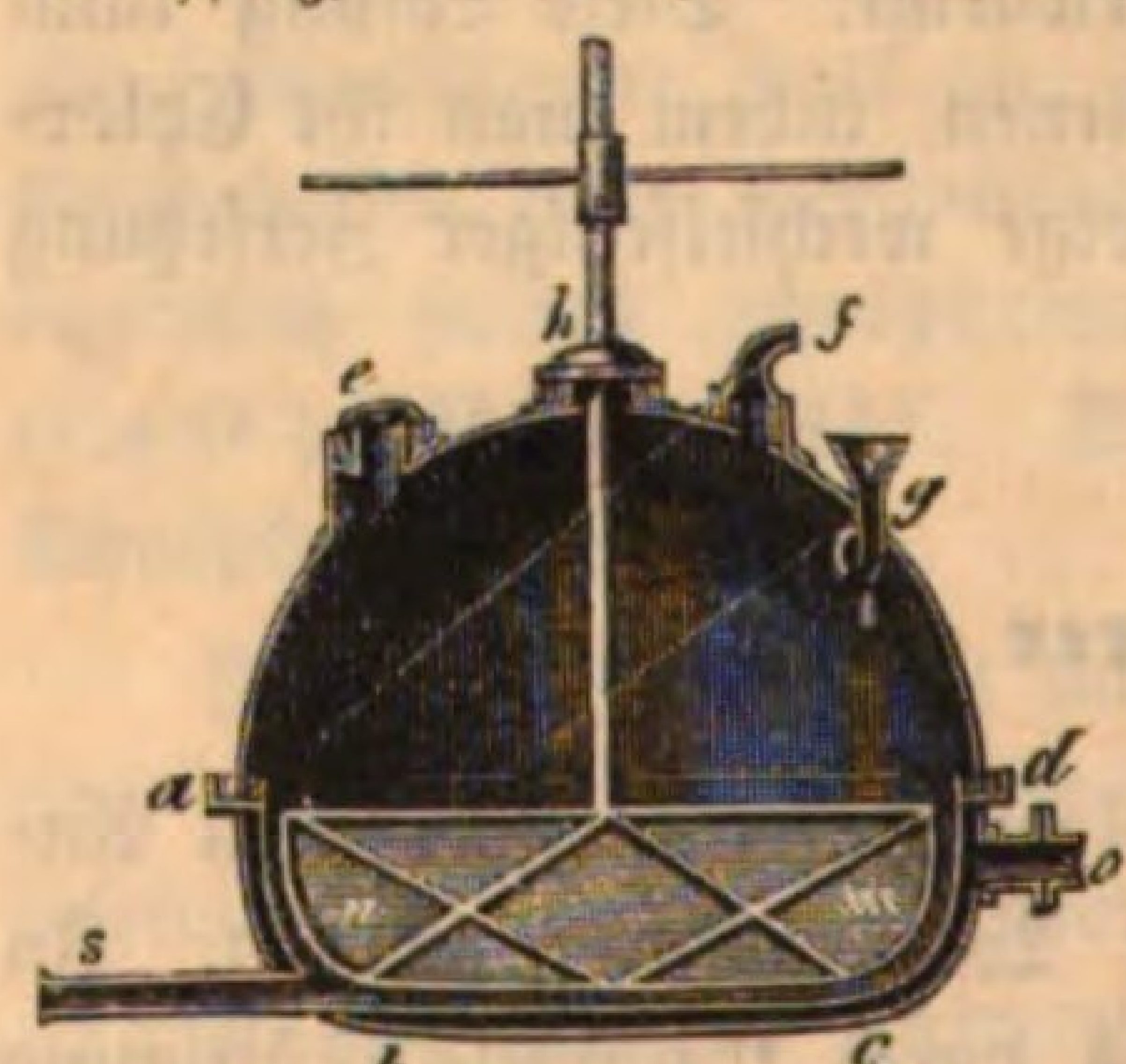


Fig. 356.

dazu, die Rückstände von der Chlorentwickelung abzulassen. Das Ganze wird von einem Dome mit mehreren Oeffnungen bedeckt: eine Oeffnung bei e dient zum Hineinbringen der Stoffe; eine andere bei f zur Ableitung des Gases, in die dritte ist ein Sicherheitsrohr festgelöthet, was sich oben wie ein Trichter erweitert, um der Mischung die Säure in mehreren Malen zuzusetzen; endlich geht durch die Oeffnung h ein mit Blei überzogener Eisenstab, zum Umrühren des Gemisches. Die Oeffnungen werden durch Bleirinnen geschlossen, in die man, um einen luftdichten Verschluß zu erlangen, concentrirte Schwefelsäure gießt. Diese Einrichtung wird die Ansicht von Fig. 356 leicht anschaulich machen.

Das Chlorgas wird in gemauerte Kammern geleitet, in denen zahlreiche hölzerne Tischchen mit einer etwa 2 Centimeter hohen

Schicht von Kalkhydrat bedeckt sind. Bisweilen baut man auch die Kammern sehr niedrig und bringt auf deren Boden eine etwa 5—6 Centimeter hohe Schicht von Kalkhydrat, die dann aber fortwährend mittelst Harken umgerührt wird, um ihre Oberfläche stets zu erneueren. Wenn der Kalk hinreichend Chlor absorbirt hat, so zieht man ihn heraus und verpackt ihn in Fässer.

Durch Wasser wird aus dem Chlorkalk unter Rücklassung des Kalkhydrats unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium ausgezogen.

Oft bereitet man den Chlorkalk an den Orten, wo er gerade in Lösung angewandt werden soll. In diesem Falle leitet man das Chlorgas nur in cylindrische Behälter, die zur Hälfte mit Kalkmilch gefüllt sind, und mittelst Rührstäben beständig gerührt werden.

Der unterchlorigsaure Kalk wird durch Säuren, selbst durch die schwächsten, wie Kohlensäure, zersetzt; daher entwickelt dies Salz, indem die Kohlensäure der Luft aus ihm unterchlorige Säure austreibt, fortwährend den Geruch nach dieser Säure.

Die Auflösung des Chlors in Wasser wirkt, wie wir dies schon in vielen Fällen gesehen haben, auf alle Körper, die einer höheren Oxydation fähig sind, wie ein Oxydationsmittel. In Folge dieser Wirkungsweise zerstört auch die wäßrige Chlorlösung gefärbte organische Stoffe, in ähnlicher Art, wie das Wasserstoffbioxyd. Das Chlor zersetzt dabei Wasser, verbindet sich mit dessen Wasserstoff, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers im Ausscheidungszustande an die organische Substanz tritt, die sich dann in Folge der Oxydation sehr oft in einen neuen farblosen Körper verwandelt. Das Endprodukt solcher Oxydationen sind meistens Säuren, die man mittelst alkalischer Lösungen leicht ausziehen kann. Die gefärbten organischen Substanzen, die durch irgend eine besondere Verwandtschaft auf Stoffe fixirt und in diesem Zustande in Wasser und alkalischen Laugen unlöslich waren, verwandeln sich durch Oxydation in andere Substanzen, die mit sauren Eigenschaften begabt sind und sich durch alkalische Laugen leicht fortnehmen lassen. Es ist nun leicht einzusehen, daß 1 Aeq. unterchlorig-

saurer Kalk bei Anwesenheit einer Säure, oder einfacher: daß 1 Aeq. unterchlorige Säure die nämliche oxydirende und entfärbende Wirkung üben muß, wie 2 Aeq. Sauerstoff im Ausscheidungszustande, oder wie 2 Aeq. Chlor in Wasser gelöst; denn 1 Aeq. unterchlorige Säure zersetzt sich im freien Zustande sehr leicht in 1 Aeq. Chlor und in 1 Aeq. Sauerstoff. Nun müssen aber 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Kalkhydrat wirken, um (neben 1 Aeq. Chlorcalcium) 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk zu erhalten; die wässrige Lösung des Chlorkalks muß also dieselbe Bleichkraft besitzen, wie das zu seiner Bereitung angewandte Chlorgas.

Will man einen Stoff bleichen, so wird er zuerst in sehr schwacher Chlorwasserstoffsäure getränkt und dann in ein Chlorkalkbad gebracht; zuletzt wird er mit einer alkalischen Lauge ausgezogen.

Der Chlorkalk wird auch zur Zerstörung von Miasmen und widrigen Gerüchen angewandt; was sich darauf gründet, daß die Kohlensäure der Luft aus dem Chlorkalk ganz allmählig die unterchlorige Säure entwickelt, die, wie das Chlor, jene Miasmen und die riechenden Stoffe zerstört. Die beste Art der Anwendung des Chlorkalks zu diesem Zwecke besteht darin, daß man ein leinenes Tuch in einer concentrirten Chlorkalklösung tränkt und dieses an dem Orte aufhängt, wo man die Luft reinigen will.

§ 572. Der in Fabriken bereitete Chlorkalk zeigt natürlich eine sehr wechselnde Zusammensetzung und demzufolge ein sehr verschiedenes Bleichvermögen. Dies letztere ist es aber allein, was den Handelswerth des Chlorkalks bestimmt, also auch für den Käufer von größter Wichtigkeit ist. Diese Bleichkraft leicht und genau zu bestimmen ist der Gegenstand der Chlorometrie, deren Verfahren wir nun etwas näher beschreiben wollen.

Um verschiedene Chlorkalksorten des Handels nach ihrer Bleichkraft mit einander zu vergleichen, untersucht man, wieviel von den einzelnen Sorten erfordert wird, um ein gewisses Volum einer Lösung von bekanntem Gehalte an einem organischen Farbestoff zu entfärben. Natürlich steht der Werth der einzelnen Sorten im umgekehrten Verhältnisse zu der dort erforderten Menge von Chlorkalk.

Der hiezu benutzte Farbestoff ist der Indigo; dieser wird hiezu in rauchender Nordhäuser Schwefelsäure gelöst, und die Lösung mit Wasser verdünnt. Man erhält so eine dunkelblaue Lösung, die den Punkt der Entfärbung durch das Chlor sehr scharf anzeigt, indem sie dabei aus dem Dunkelblauen plötzlich ins Gelbe übergeht. Die Lösung wird soweit mit Wasser verdünnt, daß 1 Liter derselben genau von 1 Liter trocknem Chlorgas, bei 0° und unter einem Drucke von 760 Millim., entfärbt wird.

Um dahin zu gelangen, muß man sich zuerst eine Normal-Chlorlösung bereiten, mit der man darauf die Indigolösung titriren kann. Diese Normal-Chlorlösung kann man zwar auf verschiedene Art erhalten, wir wollen indessen nur die einfachste Art beschreiben. Man füllt eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel mit trocknem Chlorgas (S. 303 Fig. 213), und verschließt sie; zugleich notirt man Temperatur und Barometerhöhe. Man senkt die verschlossene Flasche nun umgekehrt in eine schwache Kalilösung (Fig. 375), lüftet unter der Flüssigkeit den Stöpsel möglichst wenig, so daß nur ganz wenig Lauge in die Flasche dringt, worauf man sie gleich wieder verschließt. Ohne nun die Flasche aus der Flüssigkeit zu nehmen, schüttelt man sie etwas, wodurch in Folge der Absorption des Chlors ein luftleerer Raum entsteht. Man lüftet den Stöpsel nochmals möglichst wenig, um wiederum Flüssigkeit eintreten zu lassen und setzt dies Verfahren fort, bis alles Chlor vollständig absorbirt ist. War die Flasche anfangs mit reinem Chlorgas gefüllt, so muß sie sich jetzt vollkommen mit der Kalilösung anfüllen. War aber dem Chlorgas Luft beigemengt, so wird diese nach der Absorption der Luft zurückbleiben. Jedenfalls giebt das Flüssigkeitsvolum, was in die Flasche eingetreten ist, genau das Volum des absorbirten Chlorgases an. Befand sich nun das Chlorgas, als die Flasche verschlossen wurde, unter den normalen Verhältnissen von Temperatur und Druck, — 0° und 760 Mill., —

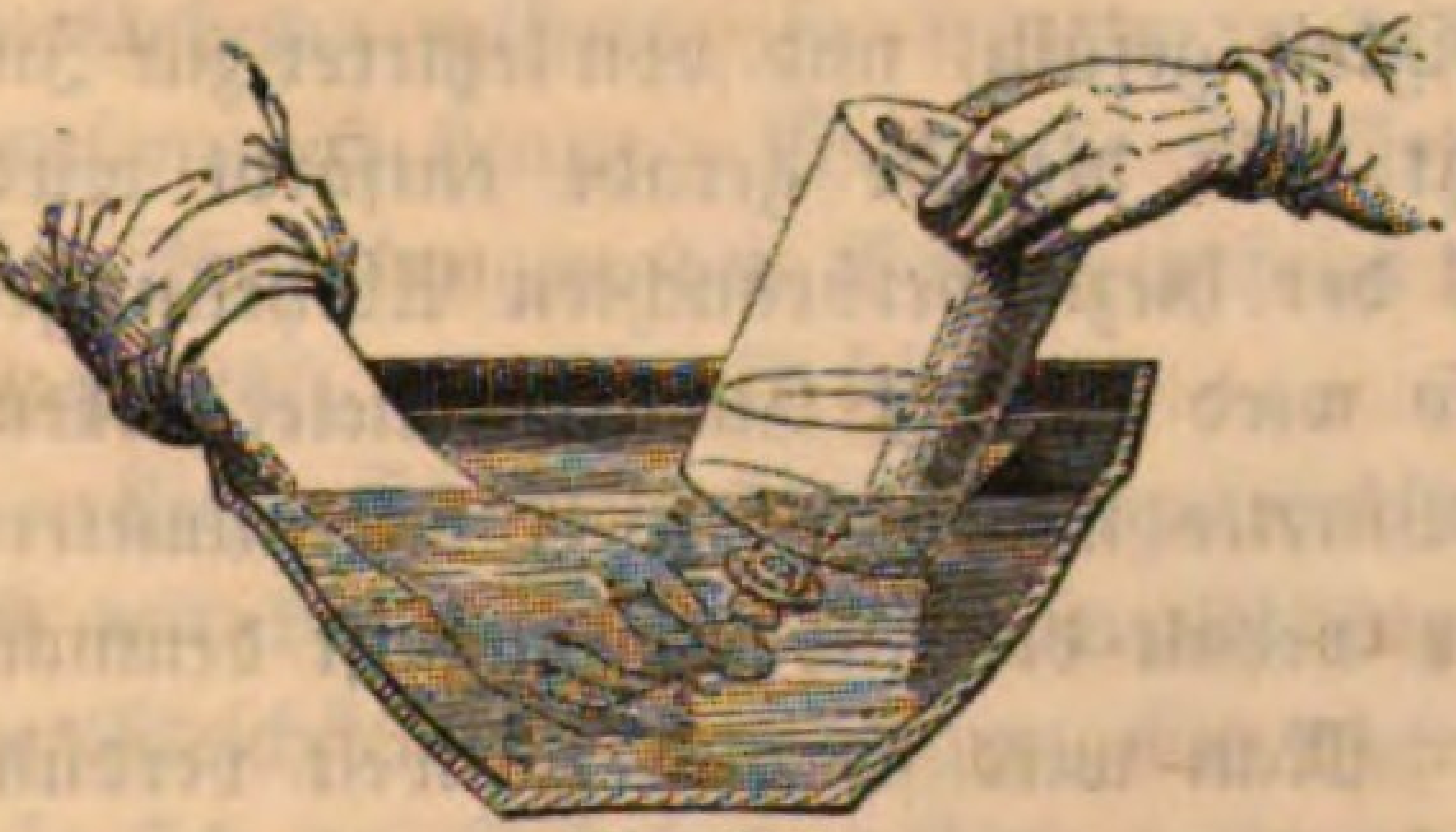


Fig. 357.

so würde die Kalilösung in der Flasche ihr gleiches Volum Chlorgas bei normalen Bedingungen enthalten, und wir würden ihr den Gehalt 100 zutheilen. War die beim Schluß der Flasche notirte Temperatur aber t und der barometrische Druck H, so enthält die Kalilösung ein Volum von Chlor, was einem Volum $\frac{1}{1+0,00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. von Chlor unter den Normalbedingungen entspricht; statt 100 kommt dann der Lösung der Gehalt 100. $\frac{1}{1+0,00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$ zu.

Die Indigolösung ist nun soweit zu verdünnen, daß 50 Cubikcentimeter derselben genau von 50. $\frac{1}{1+0,00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. der entfärbenden Normal-Kalilösung gebleicht werden. Um ein langes Probiren zu vermeiden, probirt man die Indigolösung einmal vorläufig. Mittelst einer Pipette, an der durch einen Strich γ bezeichnet ist, wie weit sie von 50 Cubikcentim. erfüllt wird (Fig. 358), nimmt man 50 Cubikcent. Indigolösung und bringt sie in ein farbloses Glas auf einen Bogen weißes Papier. Die Bürette (Fig. 359) wird nun bis zum Nullpunkte mit der Normal-Bleichflüssigkeit gefüllt, und von letzterer zur Indigolösung zugesetzt, bis dieselbe gerade entfärbt wird. Wenn n die Zahl der hiezu verbrauchten Abtheilungen der Bürette ist, so wird dies $^n\!/_2$ Cubikcentimeter bedeuten, weil unsere Bürette nach halben Cubikcentimetern eingetheilt ist. Der Gehalt der Indigolösung ist demnach n. $\frac{1}{1+0,00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. Man wird sie also so weit verdünnen müssen, daß ihr Gehalt = 100 wird. Wenn z. B. der vorige Ausdruck in Zahlen ausgerechnet 175 gäbe, so müßte man zu 100 Th. Indigolösung soviel Wasser zu setzen, daß das Ganze 175 Volum gäbe, um eine Normallösung von Indigo zu erhalten, deren Gehalt 100 ist. Es ist indessen sehr zweckmäßig diesen Gehalt durch einen neuen Versuch zu controlliren und nöthigenfalls zu berichtigen. Die gefärbte Normalflüssigkeit muß in einer wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt werden.



Fig. 385.



Fig 359.

Um nun Chlorkalk zu probiren, nimmt man aus verschiedenen Stellen des Fasses kleine Stücke, um eine Probe zu erhalten, die man als der mittleren Güte der Masse entsprechend betrachten



Fig. 360.

kann. Man zerreibt 10 Gr. Probe in einem Mörser von Glas oder Porcellan zuerst mit wenig, dann mit mehr Wasser, gießt die Lösung ab auf ein Filter, welches auf ein Literglas A (Fig. 360) gestellt ist. Man gießt mehrmals frisches Wasser in den Mörser, von da auf's Filter, bis die filtrirte Lösung in A ein Liter beträgt, was durch den Strich bei a angezeigt wird. Durch Umrühren mit einem Glasstabe wird dann alles genau gemischt. Die Filtration läßt sich durch sorgfältiges Decantiren umgehen.

Mit dieser klaren Lösung wird nun die Bürette bis zum Nullpunkte gefüllt; in die Pipette D nimmt man dagegen 50 C. C.

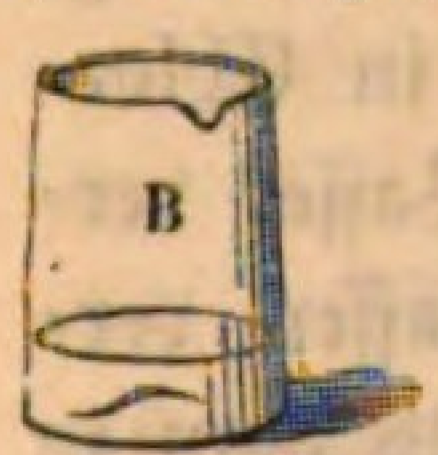


Fig. 361.

Normallösung von Indigo und bringt diese in das Glas B (Fig. 361), welches auf einen Bogen weißes Papier gestellt wird. Indem man nun dies Gefäß mit der linken Hand umschüttelt, gießt man vorsichtig die Bleichflüssigkeit hinzu. Wenn man sich dem Punkte der Entfärbung nähert, so setzt man die Bleichflüssigkeit nur noch tropfenweise hinzu. Wäre die Entfärbung nach dem Zusatz von 115 Abtheilungen der Bürette erfolgt so wird der Gehalt der Lösung $^{100}/_{115} = 86°, 9$ sein.

Ließe sich diese Probe umgekehrt anstellen, könnte man nämlich mit der Bürette die Normallösung von Indigo in 50 C. C. der Bleichflüssigkeit eintragen, bis diese letztere gebläut würde, so ließe sich der Gehalt des Chlorkalks direkt ablesen an der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter von Indigolösung. Dies ist aber nicht zuläßig, weil die Indigolösung sehr viel freie Säure enthält, so daß auf den ersten Zusatz von Indigolösung mehr Chlor in Freiheit gesetzt wird, als zur Entfärbung des anwesenden Indigo nöthig ist. Man ist dadurch einem Verluste von Chlor ausgesetzt. Trägt man aber die Chlorkalklösung in die Indigolösung, so befindet sich das frei werdende Chlor stets mit überschüssigem Indigo in Berührung, so daß nichts davon wirkungslos entweichen kann.

§ 573. Die leichte Zersetzbarkeit der Indigolösung bei ihrer Aufbewahrung, die bei Anwendung einer etwas alten Lösung zu

bedeutenden Fehlern Anlaß geben kann, hat indessen das obige Verfahren verdrängt.

Statt der blauen Normallösung bedient man sich jetzt einer Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure, deren Gehalt an arseniger Säure genau bekannt ist. Das bei Zusatz der Chlorkalklösung frei werdende Chlor verwandelt die arsenige Säure in Arseniksäure. Der Zeitpunkt, wo diese Verwandlung vollständig erfolgt ist, läßt sich aber leicht erkennen; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß eine Lösung von arseniger Säure, die durch ein paar Tropfen Indigotinktur gebläut ist, nicht eher von Chlor entfärbt wird, als bis alle arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt ist.

Zur Bereitung einer Normallösung von arseniger Säure, wägt man 4,439 Gr. reine arsenige Säure ab und löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt, die Lösung wird dann noch mit soviel Wasser verdünnt ist, daß ihr Gesammtvolum 1 Liter beträgt. Falls man in Betreff der Reinheit der arsenigen Säure Zweifel hegte, so müßte man die Lösung mittelst der oben beschriebenen Normal-Chorlösung controlliren.

Das Ergebniß der ersten Probe betrachtet man hier zweckmäßig nur als eine Annäherung. Man setzt bei der zweiten Probe den 50 C. C. der Lösung von arseniger Säure gleich auf einmal ein Volum von Chlorkalklösung zu, welches nur wenig kleiner ist, als das was man im ersten Versuche verbrauchte, um den Indigo zu entfärben. Dann erst setzt man ein paar Tropfen Indigolösung hinzu, um die Flüssigkeit zu färben, und fügt nun tropfenweise aus der Bürette Chlorkalklösung zu, bis der Punkt der Entfärbung eintritt.


Fig. 362.

Da das Aufsaugen der Arseniklösung in die Pipette D mittelst des Mundes etwas gefährlich ist, so füllt man sie lieber durch Eintauchen, wie es Fig. 362 zeigt.

Verbindungen des Calcium mit Schwefel.

§ 574. Calcium und Schwefel verbinden sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen. Das Calcium-Monosulfuret, CaS,

erhält man durch Glühen des schwefelsauren Kalks mit Kohle, als eine weiße, in Wasser fast unlösliche Masse. Durch Sieden von Kalkmilch mit Schwefel erhält man neben unterschwefligsaurem Kalk höhere Schwefelungsstufen des Calcium in Lösung. Durch langes Kochen und bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Schwefel erhält man Pentasulfuret, CaS^5, in Lösung, was sich beim Erkalten der Lösung nicht absetzt. Läßt man das Ganze aber nicht so lange sieden und filtrirt kochend, so scheiden sich aus der gelben Lösung beim Erkalten orangegelbe Krystalle von Calcium-Bisulfuret CaS^2 ab; wovon kaltes Wasser kaum $1/400$ seines Gewichtes auflöst.

Verbindung des Calcium mit Chlor.

§ 575. Man kennt nur die eine Verbindung des Calcium mit Chlor, die man leicht durch Auflösen von Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure erhält. Bei der Bereitung des Ammoniaks wird das Chlorcalcium in großer Menge als Nebenprodukt gewonnen. Wie wir oben (§. 123) gesehen haben, wird das Ammoniak durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Kalk in großen gußeisernen Cylindern dargestellt. Der Rückstand besteht bei dieser Arbeit aus Chlorcalcium mit etwas Kalk gemengt, der im Ueberschuß vorhanden war. Kaltes Wasser löst daraus das Chlorcalcium auf; aus der stark concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten große wasserhaltige Krystalle von Chlorcalcium, $CaCl + 6HO$, ab. Diese Krystalle sind an der Luft sehr zerfließlich. Beim Lösen in Wasser bindet es viel Wärme, die dadurch entstehende Kälte wird aber noch viel bedeutender, wenn man das zerriebene krystallisirte Salz mit gestoßenem Eis mengt. Die Temperatur sinkt dabei auf — 45°. Beim Erwärmen schmelzen jene Krystalle leicht in ihrem Krystallwasser; bei 200° entweichen 4 Aeq. Wasser, und es bleibt eine poröse äußerst hygroskopische Masse zurück, die sich zum Trocknen von Gasen ganz vorzüglich eignet. Bei stärkerem Erhitzen entweicht dann auch das übrige Wasser; beim Rothglühen schmilzt das wasserfreie Salz. Es wird in dünne Platten ausgegossen, die noch warm rasch in

grobe Stücke zerstoßen und in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man bedient sich dieser Substanz sehr häufig um Gase oder auch um flüssige organische Verbindungen von Wasser zu befreien.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser unter Wärme-Entwickelung auf; es ist also die Wärmemenge, welche durch die Aufnahme des Krystallwassers vom wasserfreien Salze entwickelt wird, größer als die, welche bei der Auflösung des krystallisirten Salzes in Wasser gebunden wird. In Wasser, wie auch in absolutem Weingeist, ist das Chlorcalcium in großer Menge löslich. Die heiß gesättigte weingeistige Lösung liefert beim Erkalten Krystalle, die eine Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol darstellen, welche man ein Alkoholat von Chlorcalcium genannt hat.

Kalkhydrat löst sich in einer concentrirten siedenden Chlorcalciumlösung in beträchtlicher Menge auf; beim Erkalten krystallisirt dann eine Verbindung von Kalk, Wasser und Chlorcalcium: $CaCl + 3\,CaO + 15\,HO$.

Verbindung des Calcium mit Fluor.

§ 576. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur sowohl in dichten Massen, als auch in wohl ausgebildeten Krystallen, bekannt unter dem Namen Flußspath. Die Krystalle gehören dem regulären Systeme an; sie sind meistens Würfel, seltener Oktaeder, öfterer Combinationen von Beiden. Im reinem Zustande ist das Fluorcalcium farblos. Es ist in Wasser fast unlöslich. Erhitzt man gepulverten Flußspath in einem eisernen Löffel, so zeigt er ein sehr schönes Phosphoresciren, lange vor dem Glühen entwickelt er dann nämlich ein bald violettes, bald grünes Licht, je nach den verschiedenen Flußspathsorten. Der Flußspath dient zur Bereitung der Fluorwasserstoffsäure (§ 204.)

Unterscheidende Merkmale der Kalksalze.

§ 577. Die in Wasser gelösten Kalksalze werden durch reines Ammoniak nicht gefällt, wodurch sie sich von den Salzen der

Erdmetalle und denen der eigentlichen Metalle (§ 276.) unterscheiden.

Von den Salzen der Alkalien lassen sie sich leicht dadurch unterscheiden, daß sie durch kohlensaure Alkalien gefällt werden.

Verdünnt man eine Kalklösung stark, so wird sie durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze nicht mehr gefällt, während Lösungen von Strontian- oder Baryt-Salzen in diesem Falle noch gefällt werden. War die Lösung des Kalksalzes concentrirter, so bildet sich ein Niederschlag von wasserhaltigem schwefelsaurem Kalk, der sich nach einiger Zeit zu kleinen Krystallspießen verdichtet, die man leicht mit der Lupe erkennen kann.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure und mit oxalsauren Salzen einen körnig krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Wasser fast unlöslich ist, auch von Essigsäure und Oxalsäure kaum etwas gelöst wird, doch leicht von Salzsäure und Salpetersäure. Diese Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks benutzt man auch zur quantitativen Bestimmung des Kalks.

Magnesium.

Aequivalent: Mg = 158,0.

§ 578. Man erhält dies Metall durch Zersetzung des wasserfreien Chlormagnesium mittelst Kalium oder Natrium. Man bringt auf den Boden eines Platintiegels ein paar Kugeln von Kalium oder Natrium, und auf dieses das Chlormagnesium in Stücken. Der Deckel wird nun auf den Tiegel durch Umwickeln mit Eisendraht befestigt, worauf dann das Ganze über einer Weingeistlampe erhitzt wird; beim Rothglühen erfolgt dann eine so heftige Zersetzung, daß ein lose aufliegender Deckel fortgeschleudert werden würde. Während sich das Kalium dabei mit dem Chlor verbindet, wird das Magnesium ausgeschieden. Die Masse im Tiegel wird nach dem Erkalten mit möglichst kaltem Wasser behandelt, wodurch Chlorkalium nebst dem noch unzersetzten Chlor-

magnesium ausgezogen wird; während das Magnesium in Metallkugeln zurückbleibt.

Das Magnesium besitzt eine gewisse Dehnbarkeit, in Farbe und Glanz gleicht es dem Silber. An der Luft verändert es sich weniger als die bisherigen Metalle; Wasser wird, wenn es sehr kalt ist nicht wesentlich davon zersetzt. Sobald aber die Temperatur des Wassers über 30° steigt, beginnt die Zersetzung des Wassers, die bei 100° sehr heftig vor sich geht. Wird das Metall an der Luft zum Rothglühen erhitzt, so entzündet es sich. Auch im Chlorgase erhitzt sich das Magnesium zum Glühen, indem es zu Chlormagnesium verbrennt.

Verbindung des Magnesium mit Sauerstoff.

§ 579. Wir kennen nur ein Oxyd des Magnesium, die Magnesia oder Talkerde, MgO. Man erhält die Magnesia durch Glühen der durch ihre medicinische Anwendung bekannten weißen Magnesia, einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat. Die so bereitete Magnesia ist ein weißes, äußerst lockeres Pulver, in unsern Oefen ganz unschmelzbar. Will man dieselbe in dichterem Zustande haben, so stellt man sie durch Zersetzung der salpetersauren Magnesia bei Glühhitze dar. Die Magnesia löst sich nur in etwa 5000 Th. Wasser auf; trotz dieser unbedeutenden Löslichkeit bläut sie rothe Lakmustinktur. Sie ist eine starke Basis, welche Säuren sehr gut sättigt. Durch Kalk wird sie aus ihren Salzlösungen gefällt, was hauptsächlich dadurch veranlaßt wird, daß die Magnesia noch weniger in Wasser löslich ist, als der Kalk.

Die wasserfreie Magnesia erhitzt sich mit Wasser nicht merklich; da nämlich die Verbindung nur langsam vor sich geht, so ist die Wärme-Entwickelung schwer wahrzunehmen. Es bildet sich in diesem Falle ein Magnesia-Monohydrat MgO + HO, was beim Erwärmen sein Wasser leicht wieder verliert. Jenes Hydrat der Magnesia wird auch aus ihren Salzlösungen durch Kali gefällt.

Die reine Magnesia oder, noch besser, das Magnesiahydrat dienen als sehr wirksame Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseni-

ger Säure. Diese letztere verbindet sich mit der Magnesia zu einem in Wasser unlöslichen Salze, was dann keine giftige Wirkung mehr besitzt. Wenn man die reine Magnesia hiezu anwenden will, so darf sie nicht zu stark geglüht sein; kohlensaure Magnesia wird hier auch nicht zweckmäßig angewandt.

§ 580. Die Zusammensetzung der Magnesia läßt sich aus der Synthese der schwefelsauren Magnesia bestimmen, indem man ähnlich wie beim Kalk (§ 552), die Menge der schwefelsauren Magnesia bestimmt, welche man aus einer gewissen Menge von Magnesia erhält. Man kann ihre Zusammensetzung aber auch aus der Analyse der schwefelsauren Magnesia ableiten, indem man die Menge des schwefelsauren Baryts bestimmt, die ein bekanntes Gewicht von schwefelsaurer Magnesia bei der Fällung mit Chlorbaryum liefert.

Salze der Magnesia.

Schwefelsaure Magnesia.

§ 581. Die schwefelsaure Magnesia bildet in mehreren Mineralwässern einen wesentlichen Bestandtheil, vorzüglich in denen von Epsham (Epsom) in England, Saidschütz, Seydlitz und Püllna in Böhmen; dem Gehalte an diesem Salze verdanken diese Wasser ihre medicinische Anwendung. Der Ursprung dieses Salzes im Wasser ist von der Zersetzung einer Gypslösung mit dem magnesiareichen Kalksteine, der als Gebirgsart ansteht, abzuleiten. Die Gypslösung wird bei längerer Berührung mit jenem Gesteine zersetzt; unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk löst sich schwefelsaure Magnesia auf. Durch Verdunstung in flachen Becken wird aus solchem Wasser die schwefelsaure Magnesia krystallisirt erhalten.

Daß die obige Zersetzung einer Gypslösung durch kohlensaure Magnesia wirklich statt finden kann, zeigt auch folgender Versuch: Man läßt eine gesättigte Gypslösung langsam und wiederholt durch eine hohe Schicht von magnesiahaltigem Kalkstein durchsickern, bis das Wasser nur noch schwefelsaure Magnesia enthält.

Die Zersetzung läßt sich aber auch umkehren: wenn man nämlich in einem starken, an beiden Enden geschlossenen Glasrohre eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kalk auf 200° erhitzt, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia. Diese Zersetzung ist für die Geologie von Wichtigkeit, indem sich durch sie die Bildung der natürlichen Massen von Magnesia-Kalkstein erklären läßt: man nimmt an, daß die kohlensaure Magnesia durch die Einwirkung des kohlensauren Kalks auf die schwefelsaure Magnesia entstand, welche in heißem Wasser gelöst war, wovon die Erdoberfläche bedeckt wurde; bei beträchtlicher Tiefe des Wassers konnten die untersten Schichten desselben eine sehr hohe Temperatur besitzen.

Auch durch Behandlung der natürlichen kohlensauren Magnesia oder eines magnesiareichen Kalksteins z. B. des Dolomits mit Schwefelsäure läßt sich schwefelsaure Magnesia gewinnen; der dabei gleichzeitig entstandene schwefelsaure Kalk kann in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht abgeschieden werden.

Wie wir oben (§ 498 und 501) sahen, enthalten auch die Mutterlaugen des Seewassers und mancher Soolen bedeutende Mengen von diesem Salze; sie können leicht und billig alle medicinisch verbrauchte schwefelsaure Magnesia liefern.

§ 582. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen verlängerten Prismen des orthorhombischen Krystallsystems; ihre Formel ist: $MgO + SO^3 + 7HO$. Die bei höherer Temperatur gebildeten Krystalle enthalten nur 6 Aeq. Wasser. Läßt man das Salz aber bei mehreren Graden unter 0 krystallisiren, so erhält man es in großen Krystallen, deren Formel ist: $MgO + SO^3 + 12HO$. Beim Erhitzen bis auf 240° verlieren die Krystalle das Wasser bis auf 1 Aeq., was bei wenig höherer Temperatur dann auch entweicht. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Rothglühen.

Wasser löst bei 0° etwa 26 Th. Salz auf. Die Löslichkeitstafel (§ 367) enthält auch die Curve für die schwefelsaure Magnesia von 0° bis 100°.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bildet die schwefelsaure Magnesia leicht krystallisirende Doppelsalze:

$$(MgO + SO^3) + (KO + SO^3) + 6HO$$ und
$$(MgO + SO^3) + (NH^4O + SO^3) + 6HO.$$

Beide Salze sind isomorph. Das Kali-Magnesiasalz wird aus den Seesalzmutterlaugen in beträchtlicher Menge gewonnen.

Salpetersaure Magnesia.

§ 583. Sie wird beim Verdampfen einer Lösung von Magnesia in Salpetersäure als eine zerfließliche Salzmasse erhalten. Sie hinterläßt beim Glühen reine Magnesia.

Kohlensaure Magnesia.

§ 584. Die reine kohlensaure Magnesia findet sich als Mineral, Magnesit, meistens in erdigen dichten Massen, bisweilen auch krystallisirt in Rhomboëdern, isomorph mit dem kohlensauren Kalk (§ 40). Viel häufiger und massenhafter findet sie sich in Verbindung mit kohlensaurem Kalk, als Dolomit, der zumal in den Alpen mächtige Gebirgsmassen bildet.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen aus den wäßrigen Lösungen der Magnesiasalze einen gelatinösen Niederschlag, der eine Verbindung von Magnesiahydrat mit kohlensaurer Magnesia darstellt; das Verhältniß zwischen diesen beiden näheren Bestandtheilen des Niederschlags schwankt aber, je nach der Menge des zugesetzten Alkali, nach der Concentration der Lösungen und nach der Temperatur. Eine solche Verbindung ist auch die medicinisch angewandte kohlensaure oder weiße Magnesia. Um dieselbe möglichst locker zu erhalten, mischt man verdünnte und heiße Lösungen von kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia. Die gefällte Flüssigkeit wird dann in Körben filtrirt, die inwendig mit Leinen überzogen sind. Der wohl ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet dann sehr leichte Würfel.

In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich die kohlensaure Magnesia in beträchtlicher Menge auf. An freier Luft verliert diese Lösung ihre freie Kohlensäure und es krystallisirt dabei kohlensaure Magnesia mit Krystallwasser: $MgO + CO^2 + 3HO$.

Phosphorsaure Magnesia.

§ 585. Eine neutrale dreibasisch-phosphorsaure Magnesia erhält man in kleinen Krystallen durch langsames Verdunsten einer mit kohlensaurer Magnesia gesättigten Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure: $(2MgO + HO) + PO^5 + 14HO$. Dies Salz ist in Wasser schwer löslich. Die phosphorsaure Magnesia bildet mit phosphorsaurem Ammoniak ein sehr schwer lösliches Doppelsalz, dessen Formel ist:

$$[(2NH^4O + HO) + PO^5] + [(2MgO + HO) + PO^5] + 6HO.$$

Wenn die Auflösung der schwefelsauren Magnesia vorher mit Salmiak versetzt wird, so bewirkt Ammoniak in ihr keinen Niederschlag (§ 589); setzt man nun aber phosphorsaures Ammoniak hinzu, so bildet sich ein körniger Niederschlag, dessen Formel ist:

$$(NH^4O + 2MgO) + PO^5 + 6HO.$$

Dieses Salz ist in reinem Wasser etwas lölich, in ammoniakhaltigem Wasser aber fast unlöslich. Da man bei Analysen oft die Magnesia oder auch die Phosphorsäure in dieses Salz verwandelt, um ihre Menge zu bestimmen, so muß man dem Wasser beim Auswaschen stets etwas Ammoniak zusetzen. Bisweilen bildet dies Salz im thierischen Körper, vorzüglich in der Harnblase sandige Absätze oder feste Concretionen, Harnsteine.

Kieselsaure Magnesia.

§ 586. Die kieselsaure Magnesia im wasserhaltigen Zustande bildet im wesentlichen den Talk und den sogenannten Meerschaum. Der Serpentin ist eine Verbindung von kieselsaurer Magnesia mit Magnesiahydrat; seine Formel ist:

$$2(3MgO + 2SiO^3) + (MgO + 2HO).$$

Der Serpentin, der in älteren Gebirgsformationen bedeutende Gebirgsmassen bildet, wird von Säuren leicht angegriffen, so daß man sich desselben zur Darstellung der schwefelsauren Magnesia bedienen kann. Da er sich schneiden und drehen läßt, so wird er auch zu verschiedenen Schmucksachen verarbeitet. In Ver-

bindung mit andern Silicaten bildet die kieselsaure Magnesia mehrere Mineralien, aus denen mehrere ältere Gebirgsmassen zum Theil bestehen, wie z. B. Augit, Hornblende, Chlorit u. m. a.

Verbindung des Magnesium mit Schwefel.

§ 587. Das Monosulfuret des Magnesium, MgS, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurer Magnesia mit Kohle; jedoch ist das so dargestellte Schwefelmagnesium stets mit Magnesia gemengt. Reiner erhält man dasselbe, wenn man dem obigen Gemenge Kalium- oder Natrium-Polysulfuret zusetzt, oder ein Gemisch aus kohlensaurem Natron mit überschüssigem Schwefel. Durch Kochen der Magnesia mit Wasser und Schwefel läßt sich kein Schwefelmagnesium erhalten. Durch dies Verhalten zeichnet sich die Magnesia vor den andern alkalischen Erden aus, und nähert sich darin mehr den eigentlichen Erden.

Verbindung des Magnesium mit Chlor.

§ 588. Die Auflösung der Magnesia in Chlorwasserstoffsäure setzt, nachdem sie sehr stark eingedampft ist, beim Erkalten krystallisirtes wasserhaltiges Chlormagnesium ab: $MgCl + 5HO$. Verdampft man aber ganz zur Trockne, so zersetzt sich das Chlormagnesium, es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und freie Magnesia bleibt zurück. In dieser Zersetzungsart nähert sich die Magnesia den Erden, deren Chlormetalle eine ähnliche Zersetzung erleiden. Wasserfreies Chlormagnesium kann man erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Magnesia und Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgas. Da das Chlormagnesium aber nur sehr schwer flüchtig ist, so erhält man es mit Kohle gemengt. Im reinen Zustande kann man es aber auf folgende Art erhalten: Man sättigt concentrirte Clorwasserstoffsäure mit Magnesia, setzt Salmiak hinzu und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird in einen Platintiegel über der Weingeistlampe zum Rothglühen erhitzt. Durch die Verbindung des Chlormagnesium mit dem

Chlorwasserstoff-Ammoniak ist die Verwandtschaft zwischen Chlor und Magnesium so stark geworden, daß das Wasser der Lösung völlig verdampft werden kann, ohne sich mit dem Chlormagnesium zu zersetzen. Nach dem Verflüchtigen des Salmiaks bleibt im Tiegel das Chlormagnesium geschmolzen zurück, beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Diese dient zur Darstellung des Magnesium (§ 578.)

Das Chlormagnesium ist im Meerwasser enthalten; wie wir oben sahen (§ 503) ist die letzte Mutterlauge des Meerwassers sehr reich daran und setzt es nach gehörigem Abdampfen in Verbindung mit Chlorkalium als ein krystallisirtes Doppelsalz ab

Charaktere der Magnesiasalze.

§ 589. Kohlensaures Kali und Natron geben mit den Lösungen der Magnesiasalze weiße gelatinöse Niederschläge, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalien unterscheiden.

Ammoniak erzeugt in den neutralen Lösungen der Magnesiasalze, wenn dieselben kein Ammoniaksalz enthalten, einen weißen gelatinösen Niederschlag, was bei den Kalk-, Baryt- und Strontian-Salzen nicht statt findet. Da sich jener Niederschlag von Magnesiahydrat in Ammoniaksalzen leicht auflöst, und beim Zusatz des Ammoniaks zum Magnesiasalze die Säure des letzteren mit dem Ammoniak ein Salz bildet, so muß sogleich ein Theil der ausgeschiedenen Magnesia gelöst bleiben; weßhalb auch die Magnesiasalze durch Ammoniak nur unvollständig gefällt werden können. Enthält die Lösung des Magnesiasalzes freie Säure, so bildet sich leicht auf Zusatz des Ammoniaks soviel Ammoniaksalz, daß alles Magnesiahydrat gelöst bleibt, was natürlich ebenso erfolgt, wenn die Lösung schon zuvor ein Ammoniaksalz in hinreichender Menge enthält.

Kalkwasser giebt in den Lösungen der Magnesiasalze einen weißen gelatinösen Niederschlag.

Schwefelsaure Alkalien bringen in den Auflösungen der Magnesiasalze keinen Niederschlag hervor. Die Auflösungen der Kalksalze geben aber damit einen leicht erkennbaren Niederschlag von

Gyps, falls sie nicht gar zu verdünnt sind; Baryt- und Strontian-Salze werden aber auch im verdünntesten Zustande noch gefällt.

Wenn man die Magnesiasalze mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt etwas befeuchtet vor dem Löthrohr erhitzt, so geben sie eine rosenrothe Masse.

Bestimmung der alkalischen Erden; Methoden, um sie von einander, wie von den Alkalien zu trennen.

§ 590. Baryt und Strontian werden stets als schwefelsaure Salze bestimmt. Hat man diese Basen in Lösung, so erhitzt man letztere zum Sieden, fügt ein paar Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, und versetzt sie dann mit Schwefelsäure. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Filter getrocknet; er läßt sich jetzt fast rein vom Filter entfernen; man schüttet ihn vorsichtig in einen Platintiegel, befestigt das Filter an einen Platindrath und zündet es an, indem man es über den Tiegel hält. Man glüht dann den Inhalt des Tiegels, bis alle Kohle vollständig verbrannt ist. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit dem schwefelsauren Baryt und der Filterasche gewogen. (Die Aschenmenge, die ein Filter von derselben Größe und von demselben Papier giebt, wird durch Einäscherung von etwa 10 Filtern derselben Art bestimmt. Sollte man kein feines schwedisches Filtrirpapier haben können, so laugt man ein anderes feines Filtrirpapier mit Wasser aus, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist.) Der Tiegel wird dann entleert, gereinigt und über der Lampe nochmals geglüht. Nach dem Erkalten stellt man ihn wieder auf die Wage, auf der man das frühere Gewicht stehen ließ. Die Gewichtsmenge, die man jetzt zu dem leeren Tiegel hinzu legen muß, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, ergiebt, nach Abrechnung der Filterasche, die Menge des schwefelsauren Baryts. Die Verbrennung des Filters mit dem Niederschlage ist unzweckmäßig, weil sich dabei leicht etwas Schwefelbaryum bildet, was dann erst durch Befeuchten mit Schwefelsäure und neues Glühen wieder in schwefelsauren Baryt verwandelt werden müßte.

§ 591. Ist der Kalk in einer Lösung zu bestimmen, die keine andere Basis und nur Säuren enthält, die sich durch Schwefelsäure leicht austreiben lassen, so kann man den Kalk als schwefelsaures Salz bestimmen. Man verdampft dann die Lösung in einer Porcellan-, oder besser in einer Platin-Schale zur Trockne; den Rückstand benetzt man mit etwas Schwefelsäure, verdampft den Ueberschuß der Letzteren und erhitzt die Masse zum Rothglühen und wägt den Rückstand.

Man kann den Kalk auch durch ein oxalsaures Alkali als oxalsauren Kalk fällen, wobei jedoch die Lösung mit Ammoniak zuvor ganz schwach alkalisch gemacht werden muß. Der erhaltene oxalsaure Kalk kann dann entweder in reinen Kalk, oder in kohlensauren Kalk oder in schwefelsauren Kalk verwandelt und als solcher gewogen werden. Soll er als Aetzkalk gewogen werden, so muß man den oxalsauren Kalk bis zum Weißglühen erhitzen und nach dem Wägen prüfen, ob er frei von Kohlensäure ist; er darf beim Benetzen mit Salpetersäure nicht brausen; zur Controlle setzt man Schwefelsäure zu, glüht die eingetrocknete Masse noch einmal und wägt den Kalk noch einmal als schwefelsauren Kalk.

Soll der Kalk als kohlensaurer Kalk gewogen werden, so benetzt man den schwach geglühten oxalsauren Kalk mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die vorsichtig eingetrocknete Masse wird dann nur soweit erhitzt, daß alles Ammoniak und Wasser verjagt wird, ohne den kohlensauren Kalk zu zersetzen.

§ 592. Magnesia läßt sich wie Kalk, als schwefelsaures Salz bestimmen, wenn sie die einzige Basis in einer Lösung ist, worin sich auch sonst kein Körper befindet, der nicht durch Schwefelsäure in der Wärme verjagt werden könnte. Man kann die Magnesia auch in kohlensaurem Zustande abscheiden, durch kohlensaures Alkali fällen; soll sie aber vollständig abgeschieden werden, so muß man die Lösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Alkali zur Trockne abdampfen, und den Rückstand mit Wasser auswaschen; durch Rothglühen des Niederschlags erhält man reine Magnesia.

Oft bestimmt man die Magnesia als phosphorsaures Salz. Man macht dann die Lösung zuerst etwas ammoniakalisch und

setzt nun phosphorsaures Ammoniak hinzu. Nachdem man dem gebildeten Doppelsalze von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia 12 Stunden Zeit zur Abscheidung gelassen hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit der Filterasche gewogen. Die so erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia,

$$2\,MgO + PO^5,$$

enthält 36,6 Procent Magnesia.

§ 593. Wir wollen nun annehmen, wir hätten eine Lösung, die zugleich Kali oder Natron und die vier alkalischen Erden, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia enthielte, aber nur mit Chlorwasserstoffsäure verbunden. Man versetzt zunächst die Lösung mit Salmiak, darauf mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Baryt, Strontian und Kalk als kohlensaure Salze gefällt werden, während die Alkalien nebst der Magnesia gelöst bleiben. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man ganz wenig kohlensaures Ammoniak und anfangs auch etwas Salmiak zugesetzt hat. Die Lösung mit allen Waschwassern wird zur Trockne verdampft, der Rückstand einer ganz schwachen Glühhitze ausgesetzt, um die Ammoniaksalze zu verjagen, darauf benetzt, mit etwas feingeriebenem Quecksilberoxyd innig gemengt und geglüht. Chlormagnesium und Quecksilberoxyd tauschen dabei Chlor und Sauerstoff gegen einander aus, so daß das Chlormagnesium in Magnesia verwandelt wird, während Quecksilberchlorid verflüchtigt wird. Das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd entweicht beim Glühen als Sauerstoffgas und Quecksilberdampf. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgewaschen, wo dann reine Magnesia zurückbleibt, während Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst wird. Die Magnesia wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Von der Trennung oder Bestimmung von Kali oder Natron ist schon oben (§ 525 u. d. folg.) die Rede gewesen.

Der erste Niederschlag, der durch kohlensaures Ammoniak entstanden war, und Kalk, Strontian und Baryt als kohlensaure Salze enthielt, wird geglüht und gewogen, wobei dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, wie beim Glühen und Wägen

des kohlensauren Kalks, wenn man denselben durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten hat. Die gewogenen kohlensauren Salze löst man in der nothwendigen Menge von Salzsäure, und setzt dieser etwas verdünnten Lösung so lange Schwefelsäure hinzu, die vorher mit 300 Th. Wasser verdünnt wurde, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei bleibt nur der schwefelsaure Kalk gelöst, während der schwefelsaure Baryt und Strontian gefällt werden. Aus der abfiltrirten Lösung, die man mit dem Waschwasser ziemlich stark concentrirt hat, wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt und als kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk gewogen. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Strontian wird geglüht und gewogen, darauf mit seinem dreifachen Gewichte von trocknen kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die Masse wird dann mit Wasser ausgezogen; dabei bleibt kohlensaurer Baryt mit kohlensaurem Strontian zurück. In der abfiltrirten Lösung findet sich alle Schwefelsäure, die vorher an Baryt oder Strontian gebunden war. Man säuert diese Lösung mit Salzsäure schwach an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Manchmal gestattet die Menge des gefällten schwefelsauren Baryts eine Berechnung des Verhältnisses, worin Baryt und Strontian mit einander gemengt waren, wobei man dann ganz ähnlich verfährt, wie bei der Bestimmung des Kali und Natron nach der Methode der indirekten Analyse (§ 525). Jedenfalls löst man die beim Auflösen der geschmolzenen Masse zurückbleibenden kohlensauren Erden in möglichst wenig Salzsäure, neutralisirt die verdünnte Lösung mit Ammoniak, und fällt dann mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§ 247) allen Baryt als Kieselfluorbaryum, $3BaF + 2SiF^3$; man läßt die Lösung mit überschüssig zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure 12 Stunden ruhig stehen, filtrirt dann den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht dann aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, trocknet den Niederschlag bei 100° und wägt ihn mit dem Filter wieder; 100 Th. desselben entsprechen 54,58 Th. Baryt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird sammt dem Waschwasser in einer Platinschaale mit etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der Strontian, der von der Kieselfluorwasser-

stoffsäure nicht gefällt wird, bleibt nun nach Verdampfung alles anderen als schwefelsaures Salz zurück und wird als solcher gewogen.

§ 594. Man ändert den Gang der Analyse bisweilen, z. B. scheidet man Strontian und Baryt dadurch, daß man beide Basen in Chlormetalle verwandelt, deren Gemenge mit starkem Alkohol behandelt wird, wodurch fast nur Chlorstrontium gelöst wird, während das Chlorbaryum darin fast unlöslich ist. Aus der weingeistigen Lösung des Chlorstrontium wird dann durch Schwefelsäure der schwefelsaure Strontian vollständig gefällt. Die Scheidung durch Alkohol ist aber nicht genau.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium.

Aequivalent: $Al = 170{,}98$.

§ 595. Das Aluminium gehört zu den Körpern, welche auf unserer Erde am häufigsten verbreitet sind; sein Oxyd in Verbindung mit Kieselsäure und einer gewissen Menge Wasser bildet die Thonarten. Kieselsaure Thonerde bildet mit andern kieselsauren Salzen zahlreiche natürliche Doppelsalze, von denen Feldspath und Glimmer die wichtigsten sind, weil sie zu den wesentlichen Bestandtheilen des Granites gehören, also desjenigen Urgebirgsgesteins, woraus die innere Kruste unseres Erdballes besteht, so weit sie uns zugänglich ist. Den Namen Aluminium erhielt dies Metall vom Alaun, alumen, einem Doppelsalze von Aluminiumoxyd und Kali mit Schwefelsäure, was schon seit langer Zeit technisch benutzt wird.

Man stellt das Aluminium durch Zersetzung des wasserfreien Chloraluminium mittelst Kalium dar; man verfährt dabei, wie bei der Darstellung des Magnesium (§ 578). Das Aluminium wird so als ein graues Pulver erhalten, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Wird das Aluminium an der Luft erhitzt, so entzündet es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht merklich, bei 100° aber sehr deutlich. Verdünnte Säuren lösen das Aluminium unter Entwickelung von Wasserstoffgas; ebenso wirken Auflösungen von Kali oder Natron. Das Aluminium zersetzt also das Wasser, sowohl bei Gegenwart von Säuren, als auch bei Gegenwart kräftiger Basen. Diese Erscheinung ist darin begründet, daß das Oxyd des Aluminium sich bald wie eine Säure, bald wie eine Basis verhält.

Verbindung des Aluminium mit Sauerstoff.

§ 596. Die einzige bekannte Sauerstoffverbindung des Aluminium ist die Thonerde (oder Alaunerde). Man erhält sie durch Fällung einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, sorgfältiges Auswaschen des gelatinösen Niederschlags mit siedendem Wasser und Glühen desselben. Auch durch Zersetzung des Ammoniakalauns bei heftiger Rothglühhitze erhält man Thonerde; sie hält dann aber meistens noch etwas Schwefelsäure zurück.

Die Thonerde stellt ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver dar, was sich, falls es nicht geglüht wurde, leicht in einer Lösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian auflöst; in geringer Menge wird sie selbst von concentrirtem Ammoniak aufgelöst. In diesen Lösungen verhält sich die Thonerde wirklich wie eine Säure und mehrere solcher Salze, worin die Thonerde als Säure auftritt (Aluminate), lassen sich selbst krystallisirt erhalten. Auch in Säuren löst sich die Thonerde leicht auf; die dadurch gebildeten Salze

zeigen alle eine stark saure Reaction. Die geglühte Thonerde löst sich dagegen nur schwierig in Kali, wie in Säuren. Sie verbindet sich stets leicht mit den Alkalien, wenn sie mit ihnen glühend geschmolzen wird.

Die reine Thonerde findet sich natürlich krystallisirt; die durchsichtigen Krystalle sind oft sehr schön gefärbt und werden dann als Edelsteine verarbeitet. Die Krystalle gehören dem rhomboedrischen Systeme an; das Grundrhomboeder nebst dem regulär 6seitigen Prisma sind die häufigsten Formen. Man giebt den verschieden gefärbten Varietäten besondere Namen; die bekannteste derselben ist die blaue, der Sapphir; die rothe, der Rubin (auch Salamrubin genannt), ist die kostbarste. Die Färbungen rühren von sehr geringen Mengen färbender Metalloxyde her. Die farblose durchsichtige Thonerde nennt man edlen Corund. Häufiger findet sich diese Erde in undurchsichtigen sechsseitigen Prismen, oder in abgerundeten Geröllstücken, meistens durch Eisenoxyd braun gefärbt. Die Dichte der natürlichen Thonerde geht bis zu 3, 9; sie ist nächst dem Diamant die härteste Substanz, weshalb sie zum Schleifen von Edelsteinen und Glas benutzt wird. Hiezu dient der undurchsichtige Corund, den man gewöhnlich Smirgel nennt; er wird fein gepulvert und durch Schlämmen mit Wasser in Sorten von verschiedener Feinheit geschieden, indem sich die Theilchen um so langsamer absetzen, je feiner sie sind.

Bei keinem Hitzgrade unserer Oefen ist die Thonerde schmelzbar; vor dem Knallgasgebläse schmilzt sie aber zu farblosen, durchsichtigen Kugeln, die zuweilen beim Erkalten krystallinisches Gefüge annehmen. Um künstlich geschmolzene Thonerde zu erhalten, braucht man nur gewöhnlichen Kalialaun, der durch Erhitzen bereits entwässert ist, vor dem Knallgasgebläse zu erhitzen. Dabei wird die schwefelsaure Thonerde zersetzt, das schwefelsaure Kali verflüchtigt sich bei dieser hohen Temperatur und es bleibt nur Thonerde zurück, die bei hinlänglichem Erhitzen schmilzt. Hatte man dem Alaun vorher ein wenig chromsaures Kali zugesetzt, so erhält die geschmolzene Thonerde eine schön rothe Farbe und gleicht dann ganz dem natürlichen Rubin.

Durch Fällung einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak erhält man sehr gelatinöses Thonerdehydrat. Dieses löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, mit Ausnahme sehr schwacher Säuren, wie z. B. Kohlensäure. Unter der Luftpumpe, wie auch beim Erhitzen bis auf 100° wird die Thonerde nicht wasserfrei; dies geschieht erst bei Rothglühhitze vollständig. Die geglühte Thonerde nimmt im Wasser das Hydratwasser nicht wieder auf; sie ist jedoch sehr hygroskopisch und verdichtet leicht in sich die Feuchtigkeit der Atmosphäre. Natürliche Thonerdehydrate sind der krystallisirte Diaspor, Al^2O^3+HO, und der Gibbsit, Al^2O^3+3HO.

Beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Thonerdehydrat in Kalilauge erhält man ein Kali-Aluminat, $KO+Al^2O^3$, in krystallinischen Körnern. Mit Barytwasser erhält man ein ähnliches Salz. Ein Magnesia-Aluminat, $MgO+Al^2O^3$, findet sich natürlich in Octaëdern krystallisirt; dies ist der geschätzte Edelstein, Spinell. Mehrere Aluminate lassen sich auf folgende Weise krystallisirt erhalten: Man mischt die Thonerde und das mit ihr zu verbindende Metalloxyd in gehörigem Verhältnisse, setzt dann dem Gemenge 5 bis 6mal soviel Borsäure zu, mischt alles sehr innig mit einander und setzt es in einem Platintiegel mehrere Tage der Hitze eines Porzellanofens aus. Die Borsäure schmilzt zuerst und löst die Thonerde wie auch die anderen Metalloxyde auf; da sie bei dieser hohen Temperatur aber merklich flüchtig ist, so verdampft sie langsam. Die Thonerde und das Metalloxyd, die in dem nämlichen Lösungsmittel aufgelöst sind, verbinden sich und scheiden sich in dem Maße, wie das Lösungsmittel verdunstet, langsam ab, und zwar in kleinen scharfen Krystallen. Dasselbe Verfahren läßt sich zur Darstellung mehrerer anderen krystallisirten Verbindungen anwenden, die natürlich vorkommen, aber in unsern Oefen für sich allein unschmelzbar sind.

§ 597. Die Zusammensetzung der Thonerde ist durch die Analyse des Alauns bestimmt. Der gewöhnliche Alaun ist ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Thonerde mit Krystallwasser, was er schon bei mäßiger Hitze verliert. Man löst 10 Gr. wasserfreien Kali-Alaun in warmem Wasser und fällt mit

überschüssigem kohlensauren Ammoniak. Der abfiltrirte Niederschlag wird wohl ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man erhält so 1,986 Gr. Thonerde. Die abfiltrirte Lösung sammt den Waschwassern wird zur Trockne verdunstet und in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt. Der Rückstand, der neutrales schwefelsaures Kali ist, wiegt 3,373 Gr.

Man löst nun nochmals 10 Gr. wasserfreien Alaun in siedendem Wasser und fällt die Lösung mit Chlorbaryum im Ueberschuß. Der gefällte schwefelsaure Baryt wiegt 18,044 Gr., und enthält also 6,188 Gr. Schwefelsäure. Da nun in 3,373 Gr. schwefelsaurem Kali 1,547 Gr. Schwefelsäure enthalten sind, so bleiben 4,641 Gr. Schwefelsäure übrig, die mit 1,986 Gr. Thonerde verbunden waren.

Man betrachtet die schwefelsaure Thonerde wie ein neutrales schwefelsaures Salz und nimmt an, daß der Sauerstoff der Schwefelsäure dreimal so viel beträgt, als der Sauerstoff in der Basis. In 4,641 Gr. Schwefelsäure sind 2,784 Gr. Sauerstoff enthalten; in 1,986 Gr. Thonerde ist dann ⅓ jener Sauerstoffmenge, also 0,928 Gr. Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Thonerde aus:

Aluminium	1,058	53,27
Sauerstoff	0,928	46,73
Thonerde	1,986	100,00

Es fragt sich nun, welche Formel man der Thonerde geben soll. Wenn wir annehmen, daß die Thonerde analog den bisher betrachteten basischen Oxyden zusammengesetzt und ihre Formel AlO ist, so ergiebt sich das Aequivalent des Aluminium aus der Proportion:

$$46,73 : 53,27 = 100 : x; \text{ also } x = 113,99.$$

Wenn man aber der Thonerde die Formel AlO giebt, so steht dies in Widerspruch mit Betrachtungen, die sich auf den Isomorphismus gründen. Die Thonerde zeigt sich niemals isomorph mit einem Oxyde von der Formel RO (wenn wir mit R allgemein irgend ein Radical oder Metall bezeichnen); dagegen zeigt sie sich

stets isomorph mit gewissen Oxyden R^2O^3, deren Formel uns mit Sicherheit bekannt ist. So erhält man z. B. eine Reihe von Doppelsalzen, die in ihrer Krystallform dem Alaun ganz gleich und in ihrem Verhalten ganz analog sind, worin nur die Thonerde durch ein Sesquioxyd R^2O^3 vertreten ist, was entweder Fe^2O^3, oder Mn^2O^3 oder auch Cr^2O^3 sein kann. Auch die natürliche krystallisirte Thonerde, der Corund, ist mit dem natürlichen Eisensesquioxyde, dem Eisenglanz, isomorph. Da also in Betreff der Formel Al^2O^3 kein Zweifel mehr sein kann, so muß die Formel der neutralen schwefelsauren Thonerde sein: $Al^2O^3 + 3SO^3$.

Das Aequivalent der Thonerde ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$46,73 : 53,27 = 300 : 2x; \text{ also } x = 170,98.$$

Thonerdesalze.

Schwefelsaure Thonerde.

§ 598. Die neutrale schwefelsaure Thonerde wird seit einiger Zeit fabrikmäßig dargestellt; sie wird nämlich vortheilhaft in den Färbereien statt des früher gebrauchten Alauns angewandt. Man bereitet sie, indem man Thon mit Schwefelsäure behandelt. Man wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, z. B. Kaolin. Derselbe wird zuerst bei Rothglühhitze in passenden Oefen gebrannt, dann feingemahlen und mit seinem halben Gewichte von concentrirter Schwefelsäure von 1,45 Dichte gemischt. Das Gemenge wird dann in einem anderen Ofen erhitzt, bis die Verdampfung der Schwefelsäure beginnt; es wird nun aus dem Ofen gezogen und mehrere Tage sich selbst überlassen. Wasser zieht nun schwefelsaure Thonerde aus, die aber stets etwas Eisen enthält. Würde dies Eisensalz nicht abgeschieden, so könnten dadurch für die Färberei große Nachtheile entstehen. Man fällt das Eisen deßhalb mittelst Kaliumeisencyanür vollständig aus der Lösung und verdampft dann die geklärte Lösung. Der syrupdicke Rück-

stand wird in kleine bleierne Kessel geschüttet, worin er zu weißen Massen erstarrt. Die schwefelsaure Thonerde löst sich in 2 Th. Wasser. Aus einer kochend gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das wasserhaltige Salz $Al_2O_3 + 3SO_3 + 18HO$ in kleinen Krystallspießen aus.

Wird eine Auflösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit Thonerdehydrat digerirt, so löst sich das letztere in nicht unbedeutender Menge auf, wodurch eine basisch schwefelsaure Thonerde, $2Al_2O_3 + 3SO_3$, gebildet wird.

Endlich erhält man noch ein 3basisches Salz,

$$Al_2S_3 + SO_3 + 9HO,$$

als einen krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung der schwefelsauren Thonerde mit Ammoniak versetzt. Diese Verbindung findet sich auch in der Natur.

§ 599. Die schwefelsaure Thonerde wird von besonderer Wichtigkeit durch die Doppelsalze, die sie mit den schwefelsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak bildet, welche den gemeinschaftlichen Namen Alaune erhalten haben nach ihrer Aehnlichkeit mit dem eigentlichen Alaun, der schwefelsauren Kali-Thonerde. Man erhält diese Doppelsalze leicht beim Verdampfen aus den gemengten Lösungen der einfachen schwefelsauren Salze. Kali- und Ammoniak-Alaun sind ziemlich schwerlöslich in Wasser, dagegen ist der Natronalaun sehr leicht löslich. Man erhält ihn am besten, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes mit absolutem Weingeist übergießt und das Ganze einige Tage ruhig stehen läßt. Der Alkohol verbindet sich allmählig mit dem Wasser und der Natronalaun scheidet sich in schönen Octaëdern ab.

Diese drei Alaune krystallisiren alle im regelmäßigen Systeme; ihre Formen sind das Octaëder, der Würfel oder Combinationen von beiden, in denen bald das Octaëder, bald der Würfel vorherrscht. Auch in ihrer Zusammensetzung sind sie einander ganz analog:

Kalialaun . . . . . $(KO + SO_3) + (Al_2O_3 + 3SO_3) + 24HO.$
Natronalaun . . . $(NaO + SO_3) + (Al_2O_3 + 3SO_3) + 24HO.$
Ammoniakalaun . $(NH_4O + SO_3) + (Al_2O_3 + 3SO_3) + 24HO.$

Die basischen Sesquioxyde, welche mit der Thonerde isomorph sind, bilden mit den schwefelsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak ganz ähnliche Doppelsalze, auf die man auch den Namen Alaun übertragen hat, da sie in ihrer Form, wie in ihrer Zusammensetzung den obigen Doppelsalzen ganz entsprechen; so z. B. erhalten wir mit schwefelsaurem Eisenoxyd, $Fe^2O^3 + 3SO^3$

Eisenkalialaun.... $(KO + SO^3) + (Fe^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Eisennatronalaun.. $(NaO + SO^3) + (Fe^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Eisenammoniakalaun $(NH^4O + SO^3) + (Fe^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$

Das schwefelsaure Manganoxyd, $Mn^2O^3 + 3SO^3$, liefert:

Mangankalialaun .... $(KO + SO^3) + (Mn^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Mangannatronalaun .. $(NaO + SO^3) + (Mn^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Manganammoniakalaun $(NH^4O + SO^3) + (Mn^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.

Endlich liefert das schwefelsaure Chromoxyd, $Cr^2O^3 + 3SO^3$:

Chromkalialaun..... $(KO + SO^3) + (Cr^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Chromnatronalaun .. $(NaO + SO^3) + (Cr^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.
Chromammoniakalaun $(NH^4O + SO^3) + (Cr^2O^3 + 3SO^3) + 24HO$.

Bei der Begründung des Isomorphismus der Sesquioxyde werden wir uns öfter auf die Existenz dieser Alaune stützen.

Der Kalialaun wird von allen technisch am meisten benutzt; durch den bedeutenden Verbrauch desselben in der Färberei hat seine Fabrikation fast überall eine bedeutende Ausdehnung gewonnen.

Der Kalialaun fordert zur Auflösung 18,4 Th. kaltes Wasser und nur 0,75 Th. kochendes Wasser; seine Löslichkeitscurve findet sich auf der früheren Tafel. Er krystallisirt in schönen Octaëdern, die an den Ecken oft durch die Würfelflächen abgestumpft sind; er heißt dann octaëdrischer Alaun. Er läßt sich aber auch in Würfeln krystallisirt erhalten: Man versetzt eine bei 50° gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun mit kohlensaurem Kali; die gefällte basisch schwefelsaure Thonerde löst sich beim Umrühren in der Flüssigkeit wieder auf. Läßt man dann erkalten, so scheiden sich Würfel aus, die in ihrer Zusammensetzung ganz mit dem gewöhnlichen Alaun übereinstimmen. Man nennt diesen Alaun

cubischen Alaun oder Würfelalaun; er wird im Handel mehr geschätzt, als der octaëdrische; letzterer enthält nämlich meistens etwas schwefelsaures Eisenoxydul, was beim Färben sehr nachtheilig werden kann, indem es die Farbennüancen verändert. Der Alaun krystallisirt aber nur dann in Würfeln, wenn die Lösung überschüssige Thonerde enthält, also frei von Eisenoxyd ist; die Würfelform des Alauns bietet also eine gewisse Bürgschaft für seine Reinheit.

Der Alaun hat anfangs einen süßen Geschmack, der bald darauf sehr zusammenziehend wird. Beim Erhitzen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser und erstarrt dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse, dem sogenannten Steinalaun. Stärker erhitzt verliert er allmählig sein Wasser und wird wasserfrei. Erhitzt man ihn in einem Tiegel, so wird die anfangs flüssige Masse allmählig um so zäher und teigiger, je mehr Wasser entweicht.


Fig. 363.

Sie bläht sich stark auf und steigt aus dem Tiegel hervor; steigert man die Hitze nur allmählig, so bleibt der wasserfreie Alaun in Form einer schwammigen Masse zurück, die hoch aus dem Tiegel hervorwächst (Fig. 363). Der wasserfreie Alaun findet in der Medizin unter dem Namen gebrannter Alaun als Aetzmittel Anwendung. Bei Rothglühhitze zersetzt sich der Alaun, wobei ein Gemenge aus Sauerstoffgas und schwefliger Säure entwickelt wird. Der Rückstand besteht aus Thonerde, gemengt mit unverändertem schwefelsauren Kali; dieses läßt sich mit Wasser auflösen. Alaun mit Kohle oder besser mit Kienruß innig gemengt und stark geglüht, giebt einen sehr fein zertheilten Rückstand von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle. Dieses Gemenge ist ein wirklicher Pyrophor, der sich entzündet, sobald er in feuchte Luft gestreut wird.

§ 600. Man wendet in Fabriken verschiedene Verfahrungsarten an zur Darstellung des Alauns:

1. Man stellt zuerst durch Aufschließen von Thon mittelst Schwefelsäure schwefelsaure Thonerde dar, wie es oben angegeben wurde (§ 598). Jene Lösung wird mit schwefelsaurem Kali oder

mit Chlorkalium versetzt; beim Erkalten werden die heißen Lösungen beständig gerührt. Das ausgeschiedene Krystallmehl von Alaun läßt man gut abtropfen, worauf es mit etwas kaltem Wasser abgespült wird. Diese Krystalle werden in siedendem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung in Krystallisirbehältern erkalten gelassen, wo dann octaëdrischer Alaun anschießt. Die Anwendung des Chlorkalium ist hier der des schwefelsauren Kali vorzuziehen, weil dadurch das der schwefelsauren Thonerde beigemengte schwefelsaure Eisenoxydulsalz in Eisenchlorür verwandelt wird, was bei seiner viel größeren Löslichkeit weniger leicht mit dem Alaun zusammen krystallisirt. Meistens belaufen sich jedoch bei diesem Verfahren die Kosten zu hoch, als daß es vortheilhaft zur Alaunbereitung angewandt werden könnte.

2. Der meiste Alaun wird durch künstliches oder freiwilliges Rösten gewisser Thonschiefer gewonnen, die mit kleinen Krystallen von Schwefelkies innig durchmengt sind. Statt des Schwefelkies FeS^2 findet sich bisweilen in ihnen ein anderes Schwefeleisen, der Magnetkies, Fe^2S^3. Solche Thonschiefer treten in zwei geologischen Formationen auf. Sie erscheinen im Uebergangsgebirge als Schiefer, die meistens bituminös sind; sie finden sich aber auch in dem unteren Tertiärgebirge unmittelbar über der Kreide. Die letzteren Thonschiefer lassen sich in Folge ihrer größeren Lockerheit leichter rösten, meistens erfolgt diese Röstung an der Luft schon von selbst.

Man schichtet diese Alaunschiefer über einer Unterlage von Brennmaterial in großen prismatischen Haufen auf; das ganze ruht auf einer wasserdichten Tenne, der man eine schwache Neigung giebt. Man zündet dann das Brennmaterial an, wodurch dann auch bald der Schwefelkies und das den Schiefer durchdringende Bitumen in Brand geräth. Das Feuer muß hiebei mit großer Sorgfalt regulirt werden, damit die Hitze nie in einzelnen Theilen der Masse zu hoch steigt. Zu diesem Zwecke wird der Haufen mit einer Schicht von Schieferstaub bedeckt, der meistens schon geröstet und ausgelaugt ist. Indem man in diese Decke einige Löcher stößt, lenkt man sehr leicht das Feuer nach den Theilen, wo die Verbrennung noch zurück ist. Von Zeit zu Zeit schüttet

man etwas Wasser auf den Haufen. Die Verbrennung geht nun ruhig 5 bis 6 Monate fort. Wenn sie dann aufgehört hat, wird der stark zusammengesunkene Haufen umgeworfen und, mit etwas Wasser benetzt, noch einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die ablaufende Lösung wird in wasserdichte Behälter geleitet. Die Masse wird dann methodisch ausgelaugt, so daß man endlich Laugen erhält, die hinlänglich concentrirt sind, um über Feuer verdampft werden zu können.

Die Alaunschiefer des Tertiärgebirges sind viel leichter zersetzbar. Man braucht sie nur der Luft auszusetzen, von Zeit zu Zeit mit Wasser zu benetzen, und die Oxydation geht von selbst von statten. Der Schwefelkies nimmt aus der Luft Sauerstoffgas auf, wodurch neben schwefelsaurem Eisenoxydul auch freie Schwefelsäure gebildet wird; diese verbindet sich mit der Thonerde des Schiefers und bildet schwefelsaure Thonerde:

$$FeS^2 + 7O = FeO + SO^3 + SO^3.$$

In der Picardie, am Niederrhein bei Bonn und Neuwied, bei Frankfurt a. d. O., u. a. O., gewinnt man beträchtliche Mengen von Alaun aus den tertiären Schiefern. Man stürzt in der Picardie die an der Luft leicht zerblätternden Alaunschiefer in Haufen auf, die von Zeit zn Zeit umgestochen und bei sehr trocknem Wetter schwach benetzt werden. Die Oxydation geht so kräftig vor sich, daß durch die dabei entwickelte Hitze bisweilen die Masse in Brand geräth. Man vermeidet diese Entzündung aber, weil sich dabei zu viel schweflige Säure entwickelt, also verloren geht. Wenn die Verwitterung weit genug fortgeschritten ist, so wird die Masse ausgelaugt. Nur Laugen, die am Aräometer 18 — 20° zeigen, werden verdampft. Sie setzen beim Erkalten eine große Menge schwefelsaures Eisenoxydul ab. Die Mutterlauge enthält die schwefelsaure Thonerde. Die heiße Mutterlauge versetzt man nun mit Chlorkalium. Sobald dann beim Erkalten die Krystallisation des Alauns beginnt, stört man dieselbe durch fortwährendes Rühren. Der in Form eines Krystallmehls niederfallende Alaun wird beständig mit Rechen herausgezogen und zum Ablaufen auf eine geneigte Fläche gebracht, von der die Lauge wieder in den

Kessel zurückfließt. Die ausgelaugten Schiefer können aufs Neue schwefelsaure Salze liefern, dann muß aber die Röstung durch künstliche Wärme befördert werden. Man schichtet sie wieder über einer Lage von Reisholz auf, was angezündet wird, wodurch sich dann das Bitumen und der Schwefelkies entzünden. Durch Löcher, die man in der dichtern Decke des Haufens, je nach Bedürfniß, anbringt, kann man die Stärke und Richtung des Feuers leicht reguliren. Es bildet sich jetzt hauptsächlich schwefelsaure Thonerde, das schwefelsaure Eisenoxydul geht größtentheils in unlösliches basisch schwefelsaures Eisensesquioxyd über. Behandelt man nun die gerösteten ocherfarbenen Schiefer mit Wasser, so löst dies schwefelsaure Thonerde und eine gewisse Menge schwefelsaures Eisenoxydul auf. Man verdampft die Lösungen gehörig und verfährt dann damit, wie mit den ersten Laugen.

Der so erhaltene rohe Alaun muß durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Nachdem das Alaunmehl mit wenig Wasser abgespült ist, wird es in siedendem Wasser gelöst. Die heiße Lösung läßt man in Tonnen erkalten; der Alaun setzt sich an den Wänden in großen Krystallen ab. Scheidet sich dann aus der völlig erkalteten Lösung nichts mehr aus, so läßt man die Mutterlauge abfließen, löst von den Tonnen die eisernen Reife ab und macht die Faßdauben auseinander. So erhält man eine Krystallmasse von Alaun in der Form des Fasses.

3. An einigen Orten, vorzüglich bei la Tolfa in der Nähe von Rom, findet sich ein Gestein, der sogenannte Alaunstein oder Alunit, woraus der sehr geschätzte römische Alaun gewonnen wird. Die Formel des Alaunsteins ist:

$$(KO + SO^3) + (Al^2O^3 + SO^3)\ ^*$$

Er wird in besondern Oefen erhitzt bis zum Beginne der Entwickelung von schwefliger Säure. Man zieht darauf mit Wasser

---

*) Berzelius berechnet aus Cordier's Analyse des Alaunsteins von la Tolfa: $(3KO + SO^3) + 12(Al^2O^3 + SO^3) + 24HO$.

Rammelsberg berechnet aus Berthier's Analyse des Alaunsteins aus Ungarn: $(KO + SO^3) + 3(Al^2O^3 + SO^3) + 6HO$.

gewöhnlichen Alaun aus; im Rückstande ist dann Thonerde. Die Lösung giebt beim Verdampfen Würfel von Alaun, die gewöhnlich schwach rosenroth gefärbt sind durch einen geringen Gehalt an Eisenoxyd. Dieses Oxyd ist wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser bei der Färberei ganz unschädlich. Der römische Alaun ist eben deßhalb, weil er sicher kein lösliches Eisensalz enthält, im Handel von höherem Werthe als der gewöhnliche Alaun. Um ihn künstlich darzustellen, verfährt man in folgender Art: Man fällt aus einer gewöhnlichen Alaunlösung durch kohlensaures Kali etwas basisch schwefelsaure Thonerde, läßt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage unter häufigem Umrühren einige Zeit an der Luft stehen, wobei sich die basisch schwefelsaure Thonerde unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat wieder auflöst. Da dieser Alaun aber farblos ist, so wollten ihn die Färber lange Zeit nicht annehmen. Um ihm also eine röthliche Farbe zu geben, ähnlich dem römischen Alaun, so brachten ihn die Fabrikanten in Fässer mit etwas Ziegelmehl und ließen die Tonnen einige Minuten umwälzen.

Versetzt man eine siedende Alaunlösung mit kohlensaurem Kali, so löst sich anfangs die gefällte basisch schwefelsaure Thonerde wieder auf; auf Zusatz von mehr kohlensaurem Kali erfolgt dann aber ein körniger Niederschlag, der sich nicht wieder auflöst; dieser sogenannte unlösliche Alaun hat die Zusammensetzung des Alunits von Tolfa.

Kieselsaure Thonerde.

§ 601. Die kieselsaure Thonerde ist im Mineralreich außerordentlich häufig und deßhalb von hohem Interesse. Sie kommt auch krystallisirt im Andalusit, $4Al^2O^3+3SiO^3$, und im Disthen, $3Al^2O^3+2SiO^3$, vor. Vorzüglich wichtig sind aber die wasserhaltigen Thonerde-Silicate; hieher gehören unsere gewöhnlichen Thonarten, die Porzellanerde oder der Kaolin, der Halloysit, die indessen alle noch etwas kieselsaures Kali enthalten. Diese Substanzen sind offenbar Verwitterungsprodukte von Gesteinen des Urgebirges, vorzüglich des Granits. Die kieselsauren Alkalien

wurden aus jenen Massen aufgelöst und die mehr oder weniger reinen wasserhaltigen Thonerde-Silicate wurden vom Wasser fortgeführt und in neuen Becken abgelagert.

Die eigentlichen Feldspathe sind wasserfreie kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und einem Alkali; die Formel des gewöhnlichen Feldspath ist: $(KO + SiO^3) + (Al^2O^3 + 3SiO^3)$. Das Kali wird bisweilen durch Kalk oder Magnesia ersetzt.

Sehr ähnlich dem Feldspath in Form und Zusammensetzung ist eine Gruppe von anderen Mineralien, worin das Kali durch Natron, Lithion oder Kalk ersetzt ist: Albit, Petalit, Triphan, Labrador.

Thon finden wir in der Erde in verschiedenen geologischen Lagerstätten. Im reinsten Zustande stellt der Thon die Porcellanerde oder den Kaolin dar; er bildet dann weiße, amorphe, zerreibliche Massen, die mit Wasser eine nur wenig bindende Masse bilden. Er ist meistens das Produkt einer Verwitterung, die Feldspathgesteine auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte erlitten haben. In manchen Gegenden kann man diese Veränderung von dem unveränderten Feldspath im inneren Gesteine bis zu dem zerreiblichen Kaolin auf der Oberfläche des Gesteins durch alle Stufen hindurch verfolgen. Oft findet man noch Kerne des Feldspathes von lockerer Kaolinmasse umgeben. Der abgeschlämmte Kaolin entspricht in seiner Zusammensetzung ziemlich genau der Formel; $Al^2O^3 + SiO^3 + 2HO$.

§ 602. Der gewöhnliche Thon weicht von dieser Formel auch nicht bedeutend ab; er ist aber häufig mit wechselnden Mengen von Quarzsand, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, gemengt, wodurch das physikalische wie das chemische Verhalten des Thons wesentlich verändert wird. So ist der reine Thon außerordentlich plastisch, d. h. er bildet mit Wasser einen sehr bindenden Teig, den man kneten und beliebig formen kann. Man nennt einen solchen Thon fett. Durch Beimengung wesentlicher Mengen von fremdartigen Substanzen nimmt die Plasticität des Thons bedeutend ab; man nennt ihn dann mager. Wenn der Thon mit sehr viel kohlensaurem Kalk (50 Procent und mehr) gemengt ist, so nennt man das Gemenge Mergel. Während der reine, wie

auch der mit Quarzsand gemengte Thon auch bei den höchsten Hitzgraden unserer Oefen unschmelzbar ist, wird er durch Beimengung beträchtlicher Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk schmelzbar; wir werden hierauf später zurückkommen.

Gewisse Arten von Thon werden zum Entfetten wollener Stoffe angewandt; man nennt sie Walkererde. Solcher Thon wird zuerst durch Schlämmen von den beigemengten Quarzkörnern gereinigt und dann, scharf getrocknet, als Staub über das Tuch ausgebreitet, worauf man den Stoff unter eine Walke bringt. Der Thon absorbirt durch Capillarität das Fett des Tuches.

Ocher oder Gelberde nennt man einige Gemenge von Thon mit Eisenoxydhydrat, die zum Anstreichen und groben Malereien angewandt werden; ihre Farbe ist je nach dem Gehalt an Eisenoxydhydrat verschieden. Durch einen Gehalt an Manganoxydhydrat geht die Farbe des Gemenges oft ins Braune. Ein solches Gemenge ist bekannt unter dem Namen: Terra di Siena.

Verbindung des Aluminium mit Schwefel.

§ 603. Das Schwefelaluminium hat man bisher nur durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf erhalten können. Es bildet eine schwarz-graue Masse, die unter dem Polirstahl einen schwachen Metallglanz annimmt. Auf nassem Wege läßt sich kein Schwefelaluminium erhalten; Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt aus den Lösungen der Thonerdesalze unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff nur Thonerdehydrat.

Verbindung des Aluminium mit Chlor.

§ 604. Aus der Auflösung der Thonerde in Chlorwasserstoffsäure läßt sich unter der Luftpumpe krystallisirtes Chloraluminium, $Al^2Cl^3 + 12HO$, erhalten. Es ist sehr leicht zerfließlich. Versucht man es durch Erwärmen zu entwässern, so entweicht mit

dem Wasser auch Chlorwasserstoffsäure und es bleibt nur Thonerde zurück. Wasserfreies Chloraluminium erhält man, wenn trocknes Chlorgas über ein Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet wird, was in einer Porzellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist. Die Thonerde wird für sich von Chlor nicht angegriffen, aber wohl, wenn sie zugleich dabei mit Kohle in Berührung ist: es entwickelt sich dann Kohlenoxydgas und das gebildete flüchtige Chloraluminium verdichtet sich in der Vorlage am Porzellanrohr. Um hiezu ein recht inniges Gemenge von Thonerde und Kohle zu erhalten, mischt man die Thonerde mit Kienruß und setzt dann etwas Oel hinzu; aus diesem Teige formt man Kugeln, die in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen erhitzt werden. Die porösen kleinen Kugeln werden noch warm in ein Porzellanrohr gebracht, was in einen passenden Ofen (Fig. 364) eingelegt wird.

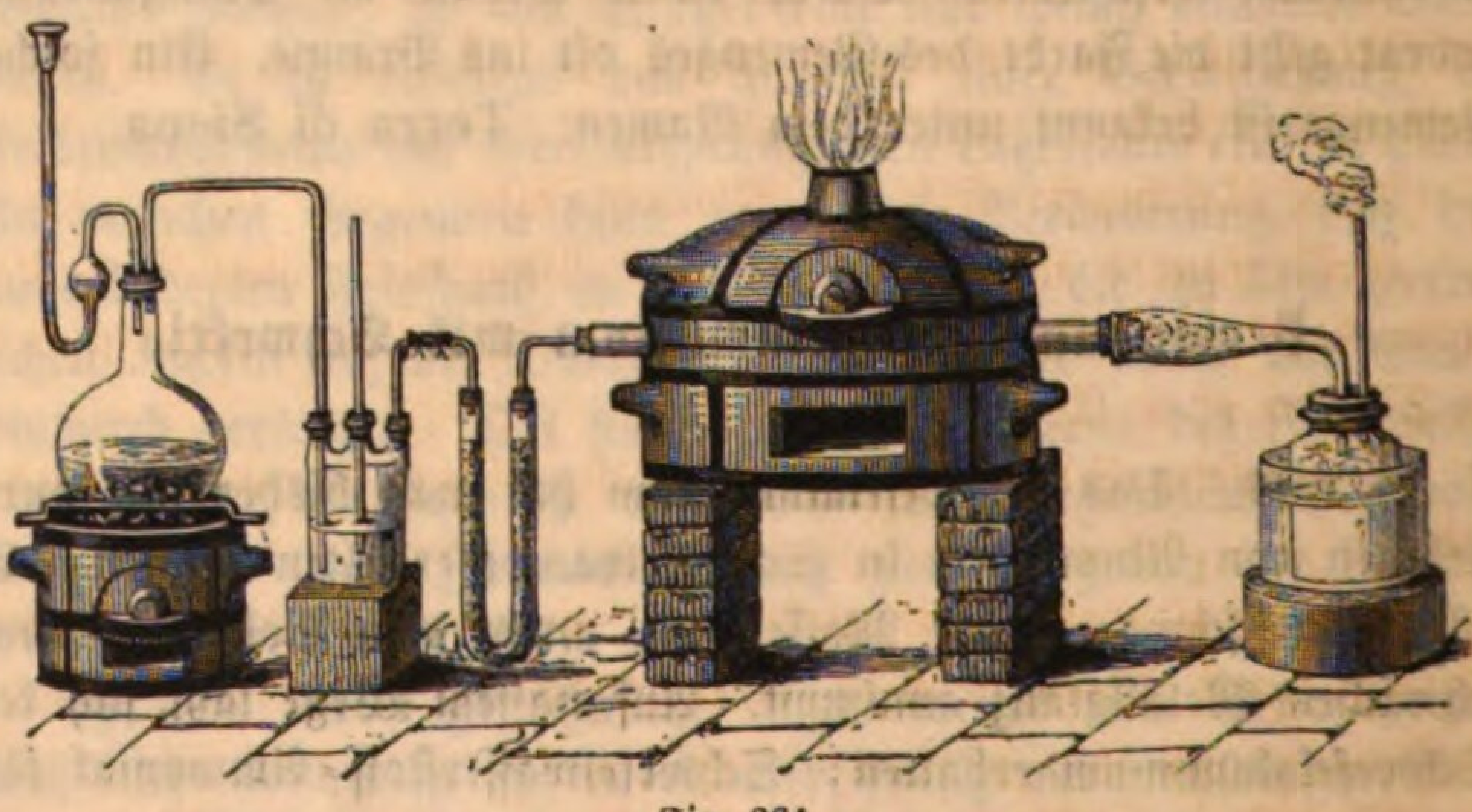


Fig. 364.

Man läßt dann das trockne Chlorgas einströmen, während das andere Ende des Porzellanrohrs in einen Vorstoß mündet, welcher dann wiederum mit einer gut abgekühlten trocknen Flasche in Verbindung steht. Das Chloraluminium verdichtet sich dann in dem Vorstoß und in der Flasche in kleinen gelblich weißen Blättchen. Um es in größerer Menge zu erhalten, bedient man sich statt des Porzellanrohrs zweckmäßig einer tubulirten irdenen Retorte, die mehr von dem Gemenge aus Thonerde und Kohle fassen kann. Man richtet den Apparat dann ein, wie dies Fig. 253,

Pag. 429, zeigt. Das Chloraluminium verflüchtigt sich bei einer Temperatur von wenig mehr als 100°. An der Luft stößt es weiße Dämpfe aus und zieht rasch Feuchtigkeit an; weßhalb man es in Flaschen mit gut eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahren muß.

Charaktere der Thonerdesalze.

§ 605. Die wässrigen Lösungen der Thonerdesalze werden von Ammoniak gefällt, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalien und denen der alkalischen Erden unterscheiden; von den Magnesiasalzen aber dadurch, daß dieser Niederschlag nicht in Salmiak löslich ist, wie die durch Ammoniak gefällte Magnesia.

Aetzkali oder Aetznatron fällen die Thonerdesalze; setzt man das Alkali aber im Ueberschuß hinzu, so löst sich der Niederschlag leicht wieder auf.

Auch Kalkwasser fällt die Thonerdesalze.

Kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak fällen aus den Thonerdesalzen Thonerdehydrat, welches sich, wohl ausgewaschen, in Säuren ohne Aufbrausen löst.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt ebenfalls nur Thonerdehydrat.

Schwefelsaures Kali giebt mit einer concentrirten heißen Lösung eines Thonerdesalzes beim Erkalten octaëdrische Alaunkrystalle.

Vor dem Löthrohre geben die Thonerdesalze, wenn sie, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd schwach benetzt, erhitzt werden, eine schön blaue Masse.

Glycium.

Aequivalent: G = 87,06.

§ 606. Das Glycium findet sich als Oxyd mit Kieselsäure verbunden in mehreren Mineralien, von denen der Beryll am häufigsten ist. Vom letzteren hat das Glycium auch den Namen Beryllium erhalten, und sein Oxyd den Namen Beryllerde; während der Name Glycium und Glycinerde von dem süßen Geschmacke der Salze (von γλυκύς, süß) abgeleitet ist. Der Beryll, ein Doppelsilicat von Thonerde und Glycinerde,

$$(G^2O^3 + SiO^3) + (Al^2O^3 + SiO^3)$$

krystallisirt in regulär 6seitigen Prismen des rhomboëdrischen Systems. In beträchtlichen Massen findet sich der Beryll bei Limoges; er bildet dort derbe Massen, die deutlich krystallinisch sind. Selten findet sich aber der Beryll ganz durchsichtig; in diesem Falle zeigt er oft sehr schöne Färbungen und wird dann als ein kostbarer Edelstein, Smaragd, geschätzt; der blaßgrüne heißt Beryll und der bläulichgrüne ist der Aquamarin.

Man erhält das Glycium, wie das Aluminium, durch Erhitzen eines Gemenges von wasserfreiem Chlorglycium mit Kalium in einem verschlossenen Platintiegel, wobei man ganz ebenso verfährt, wie bei der Bereitung des Aluminium und des Magnesium. So dargestellt ist es ein graues Pulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, nicht von kaltem Wasser, doch leicht von kochendem Wasser angegriffen wird. An der Luft erhitzt verglimmt es zu Oxyd. Das Glycium löst sich in sauren, wie in alkalischen Flüssigkeiten unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Verbindung des Glycium mit Sauerstoff.

§ 607. Das einzige bekannte Oxyd des Glycium ist die Glycinerde (auch Beryllerde genannt). Man erhält sie aus dem

Beryll von Limoges, indem man das fein gepulverte Mineral mit seinem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse mit Schwefelsäure aufschließt und dann mit Wasser behandelt. Die Kieselsäure bleibt zurück und Kali, Thonerde und Glycinerde lösen sich als schwefelsaure Salze auf. Bei der Verdunstung der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich der meiste Alaun in Krystallen ab. Man verdünnt die Mutterlauge mit Wasser und setzt Ammoniak im Ueberschuß hinzu, wodurch die Hydrate von Thonerde, Glycinerde und Eisenoxyd gefällt werden. Der abfiltrirte noch feuchte Niederschlag wird dann mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Die filtrirte Lösung, die nur die Glycinerde aufgenommen hat, wird nun zum Kochen erhitzt, wobei das meiste Ammoniak entweicht und die Glycinerde als kohlensaures Salz gefällt wird, woraus man durch Glühen reine Glycinerde erhält.

Diese ist ein weißes Pulver, mild anzufühlen, unlöslich in Wasser, im Feuer unserer Oefen unschmelzbar. Ihre Dichte ist ungefähr 3,0. Sie löst sich in Aetzkali und Aetznatron, doch nicht in Ammoniak.

§ 608. Um die Zusammensetzung der Glycinerde zu bestimmen, hat man das Chlorglycium analysirt: 10 Gr. von diesem enthalten 8,842 Chlor. Es fragt sich nun, welche Formel der Glycinerde zu geben ist; ob man sie, der Magnesia analog zu den Monoxyden: RO zählen muß, oder analog der Thonerde zu den Sesquioxyden R^2O^3. Im ersten Falle ist die Glycinerde = GO und das Chlorglycium = GCl; das Aequivalent des Glcycium findet sich dann aus der Proportion:

$$8{,}842 : 1{,}158 = 443{,}2 : x; \text{ also } x = 58{,}04.$$

Im zweiten Falle ist aber die Glycinerde = G^2O^3 und das Chlorglycium = G^2Cl^3; das Aequivalent des Glycium ist dann:

$$8{,}842 : 1{,}158 = 1329{,}6 : 2x; \text{ also } x = 87{,}06.$$

Die Frage ist hier viel schwieriger zu beantworten, als beim Aluminium, wo der Isomorphismus maßgebend war, während

wir bisher keine entsprechenden Verbindungen kennen, die auf Isomorphismus zwischen Glycium und Magnesium oder Aluminium hindeuteten. Die Chemiker sind deshalb noch getheilter Meinung über die Formel der Glycinerde.

Salze der Glycinerde.

§ 609. Die Glycinerde ist eine kräftigere Basis als die Thonerde. Die löslichen Salze zeichnen sich durch ihren süßen Geschmack aus.

Schwefelsäure bildet mit der Glycinerde mehrere Verbindungen; das neutrale Salz, $G^2O^3 + 3SO^3 + 12HO$, bildet schöne Krystalle.

Verbindung des Glycium mit Chlor.

§ 610. Die Auflösung der Glycinerde in Chlorwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen wasserhaltiges krystallisirtes Chlorglycium, $G^2Cl^3 + 12HO$.

Wasserfreies Chlorglycium erhält man ebenso wie (§ 604) Chloraluminium; es bildet keine weißen Krystallflitter.

Charaktere der Glycinerdesalze.

§ 611. Die Glycinerdesalze werden von Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist nicht in Salmiak löslich; Kali und Natron fällen diese Salze ebenfalls, doch lösen sie überschüssig zugesetzt, den Niederschlag wieder auf. Hienach lassen sich die Glycinerdesalze leicht von den Alkalien und alkalischen Erden unterscheiden und nur noch mit den Salzen der Thonerde verwechseln. Von diesen weichen sie dadurch ab, daß ihre concentrirte Lösung mit schwefelsaurem Kali nicht wie Thonerdesalze ein dem Alaun entsprechendes Doppelsalz in Octaëdern liefert; ferner dadurch, daß die durch kohlensaures Ammoniak gefällte kohlensaure Glycinerde in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich ist.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen kohlensaure Glycinerde; im Ueberschuß zugesetzt lösen sie den Niederschlag wieder auf.

Glycinerdesalze, mit Kobaltlösuug vor dem Löthrohre erhitzt, färben sich nicht blau.

Zirconium.

Aequivalent: Zr = 420,0.

§ 612. In der unter dem Namen Zirkon bekannten Mineralsubstanz und in einer Varietät derselben, dem Hyacinth, entdeckte Klaproth 1789 das Silicat einer neuen Erde, die den Namen Zirkonerde erhalten hat. Zu ihrer Darstellung erhitzt man den Zirkon, $2Zr^2O^3 + Si^2O^3$, in einem Tiegel zum Glühen und wirft ihn so in kaltes Wasser, wodurch er zerreiblich wird. Er wird dann, fein gepulvert und mit seinem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Kali gemengt, in einem Platintiegel einer heftigen Weißglühhitze ausgesetzt. Die geglühte Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser aufgenommen. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt. Man decantirt die überstehende Flüssigkeit, um den Niederschlag, der außer Zirkonerdehydrat etwas Schwefeleisen enthält, mit schwefliger Säure ein paar Stunden lang zu digeriren. Das Schwefeleisen löst sich so als Dithionigsaures (unterschwefligsaures) Eisenoxydul und es bleibt rein weiße Zirkonerde zurück; nach dem vollständigen Auswaschen wird sie geglüht.

So erhalten stellt sie ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver dar, was in unseren Oefen nicht schmelzbar ist. Nach dem Glühen löst sich die Zirkonerde nur sehr schwierig in Säuren auf; als Hydrat löst sie sich dagegen leicht auf.

Das Zirconium erhält man durch Zersetzung des Fluorzirconium mittelst Kalium als ein graues Pulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Charaktere der Zirkonerdesalze.

§ 613. Die Auflösungen der Zirkonerdesalze werden durch Kali und Natron gefällt, ohne daß sich der Niederschlag in einem Uebermaß des Fällungsmittels wieder auflöste, wodurch sich die Zirkonerde von der Thonerde und Glycinerde unterscheidet. Ammoniak verhält sich wie Kali.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Zirkonerde giebt mit schwefelsaurem Kali einen weißen krystallinischen Niederschlag, zu dessen vollständiger Abscheidung die Flüssigkeit vollständig mit schwefelsaurem Kali gesättigt sein muß.

Norium.

In gewissen skandinavischen Zirkonen fand Svanberg eine von der Zirkonerde verschiedene neue Erde, deren völlige Trennung bisher jedoch nicht gelang. Er nannte das Metall dieser neuen Erde nach dem alten Namen Norwegens, Nore: Norium.

Thorium.

Aequivalent: Th = 743,86.

§ 614. Berzelius entdeckte 1828 das Thorium, was bisher nur in sehr wenigen und seltenen Mineralien gefunden ist. Das Oxyd findet sich verbunden mit Phosphorsäure im Monacit am Ural und in Nordamerika, mit Tantalsäure im Pyrochlor am

Ural und in Norwegen, und mit Kieselsäure im Thorit in Norwegen. Aus dem letzteren Mineral, $3ThO + SiO^3 + 3HO$, erhält man das Thoriumoxyd oder die Thorerde, durch Kochen des feingepulverten Minerals mit Chlorwasserstoffsäure; dabei entwickelt sich Chlorgas. Man verdunstet dann alles zur Trockne, und nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf. In die filtrirte Lösung leitet man einen Strom von Wasserstoffsulfidgas, wodurch etwas Schwefelzinn und Schwefelblei gefällt wird. Nachdem dieselben abfiltrirt sind, fällt man die Lösung mit Ammoniak, wodurch mit der Thorerde auch Eisenoxyd und Manganoxyd gefällt werden. Man löst den abgeschiedenen Niederschlag in Schwefelsäure auf und dampft die Lösung rasch ein. Es scheidet sich sehr bald schwefelsaure Thorerde ab, die in heißem Wasser sehr wenig löslich ist; sie wird auf einem Filter gesammelt und mit siedendem Wasser abgewaschen. Die schwefelsaure Thorerde ist in kaltem Wasser viel löslicher, als in heißem Wasser. Durch heftiges Glühen liefert sie reine Thorerde.

Diese Erde zeichnet sich durch ihre große Dichte von 9,4 aus; sie ist also noch viel dichter als Baryt.

Yttrium, Erbium, Terbium.

§ 615. In einem Minerale von Ytterby in Schweden entdeckte Gadolin 1794 eine neue Erde, die von dem Fundorte später Yttererde genannt wurde. Jenes Mineral, der Gadolinit, und noch wenige andere seltene Mineralien enthalten außer der Yttererde noch zwei andere erst neulich entdeckte Metalloxyde, deren Benennung ebenfalls vom Namen jenes Fundortes abgeleitet wurde: das Erbiumoxyd oder die Erbinerde und das Terbiumoxyd oder die Terbinerde.

Cerium, Lanthan, Didym.

§ 616. Diese drei Metalle sind in mehreren Mineralien zusammen gefunden; das wichtigste der letzteren ist der Cerit, in dem die Oxyde jener Metalle mit Kieselsäure verbunden sind. Sie sind noch wenig bekannt.

Die quantitative Analyse der Erden, ihre Trennung von den Alkalien und den alkalischen Erden.

§ 617. Ohne uns auf die so sehr seltenen Erden einzulassen, wollen wir hier nur auf die Thonerde und die Glycinerde Rücksicht nehmen. Die beiden Erden bestimmt man immer als reine wasserfreie Oxyde. Die Hydrate der Erden werden deshalb in einem Platintiegel geglüht, vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt erkalten gelassen und dann rasch gewogen, damit sie keine Feuchtigkeit anziehen.

Man fällt die Thonerde und die Glycinerde aus ihren Auflösungen gewöhnlich durch Ammoniak; indessen sind die Hydrate beider Basen in stark ammoniakalischen Lösungen merklich auflöslich. Wenn es sein kann, fällt man deshalb lieber mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

§ 618. Wenn die Thonerde mit der Glycinerde nach dem Glühen zusammen gewogen ist, so trennt man sie dann auf folgende Art: Die geglühten Erden werden mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wodurch sie langsam aufgelöst werden. Man verdampft zur Trockne und löst den Rückstand wieder in Wasser auf und fällt mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuß, so daß sich die Glycinerde wieder auflöst. Die zurückbleibende

Thonerde wird noch mehrmals mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen, um sicher zu sein, daß alle Glycinerde aufgelöst ist.

§ 619. Wenn Thonerde und Glycinerde mit Alkalien und alkalischen Erden zugleich in Auflösungen enthalten sind, so fällt man jene Erden mit etwas überschüssigem kohlensäurefreiem Ammoniak; wenn die Lösung viel Magnesia enthält, so wird auch etwas Magnesia niederfallen. Der ganze Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst und die Lösung wieder mit überschüssigem Ammoniak gefällt; die Magnesia bleibt dann in der Lösung zurück.

---

§ 620. Zum Schlusse unserer Betrachtungen der einzelnen Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden wollen wir noch einige wichtige Produkte aus den Verbindungen dieser Metalle beschreiben, nämlich: Die Fabrikation von Schießpulver, Mörtel, Cement, Glas, Porzellan und irdenen Waare.

Schießpulver.

§ 621. Innige Gemenge von Salpeter mit Kohle oder mit Schwefel bieten, wenn sie hinlänglich stark erhitzt werden, eine Verbrennungserscheinung dar, die sich plötzlich durch die ganze Masse des Gemenges fortpflanzt, oder wie man sagt: sie verpuffen beim Erhitzen; dabei wird plötzlich ein bedeutendes Volum von Gas entwickelt. Geschieht dies in einem engbegrenzten Raume, so wird dann auf die ihn umschließenden Wände ein beträchtlicher Druck ausgeübt, und wenn ein Theil der Wand beweglich ist, so kann dieser mit mehr oder weniger Kraft fortgeschleudert werden.

Mengt man z. B. 1 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. Kohle, so entsteht bei der Verpuffung 1 Aeq. kohlensaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO + NO^5) + C = KO + CO^2 + N + 3O.$$

Es werden also 2 Vol. Stickgas auf 3 Vol. Sauerstoffgas entwickelt werden.

Man kann das Gasvolum, was von 1 Volum des verpuffenden Gemenges entwickelt wird, annähernd berechnen. Das Aequivalentgewicht des Salpeters ist nämlich 1264,3; 1 Aeq. Kohle wiegt 75,0; das Gemenge wiegt also: 1339,3. Nehmen wir nun einmal an, das pulverige Gemenge nähme denselben Raum ein, wie ein gleiches Gewicht von Wasser, so werden 1339,3 Gr. des Gemenges ein Volum von 1,339 Liter einnehmen. Diese Gewichtsmenge entwickelt 1 Aeq. = 175 Stickstoff und 3 Aeq. = 300 Sauerstoff.

1 Liter	Stickgas	wiegt bei 0° u.	760 Millim.	Barom.	1,257	Gr.
1 „	Sauerstoffgas	„	„	„	1,429	„

Das Volum des entwickelten Stickgases, auf 0° und einen Druck von 760^{mm} reducirt, ergiebt sich also aus der Proportion:

$$1{,}257 : 1{,}000 = 175 : x;\ \text{also}\ x = 139{,}2\ \text{Liter.}$$

Das Volum des entwickelten Sauerstoffgases bei 0° und 760^{mm} findet man aus der Proportion:

$$1{,}429 : 1{,}000 = 300 : y;\ \text{also}\ y = 209{,}9\ \text{Liter.}$$

Ein Volum des Gemenges von 1,339 Litern giebt also, bei 0° und 760^{mm} Barom. Druck, 349,1 Liter Gas; d. h. sein 253 faches Volum. In dem Augenblicke der Entwickelung ist das Volum des Gases aber noch viel bedeutender als das eben gefundene, weil durch die bei der Verbrennung entwickelte Hitze 1 Vol. Gas bei 0° wenigstens zu 3 Vol. ausgedehnt wird.

Mischt man 1 Aeq. Salpeter mit 2 Aeq. Kohle, so entsteht beim Verpuffen des Gemenges 1 Aeq. kohlensaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff, 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO + NO^5) + 2C = (KO + CO^2) + N + CO^2 + O.$$

Da 1 Aeq. Kohlensäure 2 Vol. entspricht, so entwickeln sich hier auch 5 Vol. Gas, d. h. die Ausdehnung ist dieselbe als vorher. Demnach kann die Treibkraft des Gemenges größer sein, wenn

nämlich bei der Verbrennung eine höhere Temperatur entwickelt wird.

Bei der Verbrennung eines Gemenges von 1 Aeq. Salpeter mit 4 Aeq. Kohle entwickeln sich 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Kohlenoxydgas:

$$(KO + NO^5) + 4C = (KO + CO^2) + N + 3CO.$$

Da 1 Vol. Kohlenoxydgas nur ½ Vol. Sauerstoffgas enthält, so müssen sich hier natürlich 6 Vol. Kohlenoxydgas neben 2 Vol. Stickgas entwickeln, im Ganzen also 8 Vol.; folglich viel mehr, als in den beiden vorigen Fällen. Die Treibkraft kann dennoch geringer sein, wenn die bei der Verbrennung entwickelte Hitze unbedeutender ist; auch bleibt in einem Gemenge, wie wir es eben angenommen haben, ein großer Theil der Kohle unverbrannt.

Die Mischungen von Salpeter mit Schwefel geben beim Verpuffen ebenfalls beträchtliche Mengen von Gas. So liefert ein Gemenge von 1 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. Schwefel 1 Aeq. schwefelsaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff und 2 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO + NO^5) + S = (KO + SO^3) + N + 2O;$$

danach bilden sich in diesem Falle 4 Vol. Gas.

1 Aeq. Salpeter giebt mit 2 Aeq. Schwefel:

$$(KO + NO^5) + 2S = (KO + SO^3) + N + SO^2;$$

auch hier werden 4 Vol. Gas entwickelt; denn 1 Aeq. schweflige Säure entspricht 2 Vol. Gas.

Aus 1 Aeq. Salpeter mit 4 Aeq. Schwefel erhält man aber:

$$(KO + NO^5) + 4S = KS + N + 3SO^2;$$

hier müßten demnach 2 Vol. Stickgas und 6 Vol. schwefligsaures Gas frei werden; da aber der Schwefel in dieser Mischung nicht vollständig verbrennt, so wird nicht so viel Gas entwickelt.

Die Gemenge aus Salpeter und Kohle entwickeln also meistens ein größeres Volum Gas, als die Gemenge des Salpeters mit Schwefel; die letzteren sind aber leichter verbrennlich.

§ 622. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Mischungen aus Salpeter, Kohle und Schwefel die größte Treibkraft entwickeln.

Eine Mischung aus	1 Aeq.	Salpeter . .	1264	66,0
	1 „	Schwefel . .	200	10,5
	6 „	Kohle	450	23,5
			1914	100,0

giebt $(KO+NO^5)+S+6C=KS+N+6CO$;

also 14 Vol. Gas. Diese berechnete Menge des Gases wird aber beim Verpuffen des Gemenges nicht gebildet, weil ein großer Theil der Kohle unverbrannt bleibt; auch ist die dabei entwickelte Hitze nicht so sehr bedeutend.

Eine größere Treibkraft übt das folgende Gemenge:

1 Aeq.	Salpeter . . .	1264	74,8
1 „	Schwefel . . .	200	11,9
3 „	Kohle	225	13,3
		1689	100,0

man hat dann: $(KO+NO^5)+S+3C=KS+N+3CO^2$;

dies entwickelt also 8 Vol. Gas.

Das Volum des Gases, was von 1 Vol. dieses Gemenges entwickelt wird, läßt sich annähernd berechnen. Wenn wir annehmen, daß das Gemenge dasselbe Volum einnimmt, wie ein gleiches Gewicht Wasser, so wird sich aus 1689 Gr. des Gemenges oder aus einem Volum von 1,689 Liter entwickeln: 175 Gr. Stickstoff oder 139,2 Liter Stickgas und 825 Gr. oder 417,3 Liter Kohlensäuregas, im Ganzen also 556,5 Liter Gas. Bei 0° und 760^{mm} Druck wird also das Volum des entwickelten Gases das 329fache von dem des Gemenges betragen.

§ 623. Die zahllosen Versuche, die in allen Ländern angestellt sind, um auf empirischem Wege die besten Verhältnisse der Bestandtheile des Schießpulvers ausfindig zu machen, haben erwiesen, daß jene nicht bedeutend von der eben theoretisch aufgestellten Zusammensetzung abweichen darf.

In Frankreich wendet man drei verschiedene Verhältnisse oder dreierlei sogenannten Pulversatz an:

Militärpulver	Salpeter	75,0
	Schwefel	12,5
	Kohle	12,5
		100,0
Jagdpulver	Salpeter	76,9
	Schwefel	9,6
	Kohle	13,5
		100,0
Minenpulver	Salpeter	62,0
	Schwefel	20,0
	Kohle	18,0
		100,0

Preußisches Militärpulver enthält:

	Salpeter	75,0
	Schwefel	11,5
	Kohle	13,5
		100,0

Englisches und österreichisches Militärpulver:

	Salpeter	75,0
	Schwefel	10,0
	Kohle	15,0
		100,0
Schwedisches Militärpulver:	Salpeter	75,0
	Schwefel	9,0
	Kohle	16,0
		100,0
Chinesisches Pulver	Salpeter	75,7
	Schwefel	9,9
	Kohle	14,4
		100,0

Hier zeigt sich nur bei dem französischen Minenpulver eine wesentliche Abweichung von den obigen theoretischen Verhältnissen, was indessen darauf beruht, daß dies Pulver keine so sehr große Treibkraft zu haben beruht; da ferner vom Jagdpulver von der Regierung eine bedeutende Abgabe erhoben wird, so sucht man das Minenpulver so zu bereiten, daß es nicht als Jagdpulver dienen kann. Jenes hat nämlich eine viel geringere Treibkraft und beschmutzt die Gewehre sehr bald bedeutend.

§ 624. Je nach dem besonderen Zwecke muß das Schießpulver verschiedenen Anforderungen entsprechen. Ist das Pulver gar zu explodirend, so wirkt es bei der augenblicklichen Explosion der Ladung sehr heftig auf die Wände des Geschützes, was dann leicht zersprengt wird. Ist das Pulver aber nicht explodirend genug, so kann der Schuß leicht schon abgeschossen werden, ehe noch die ganze Ladung verbrannt ist und ein Theil der letzteren verbrennt also ganz nutzlos. Am besten eignet sich für ein gewisses Geschütz dasjenige Pulver, was vollständig in der Zeit verbrennt, die ein Projectil braucht, um die Seele des Geschützes zu durchlaufen, so daß jenes Projectil die volle Wirkung der Treibkraft nicht augenblicklich, sondern allmählig empfängt. Es ergiebt sich danach, daß die Beschaffenheit des Pulvers nach der Natur des Geschützes, wofür es bestimmt ist, sehr verschieden sein muß. Wenn man auch das nämliche Verhältniß der Bestandtheile beibehält, so fällt doch das Pulver sehr verschieden aus, je nachdem man eine mehr oder minder stark gebrannte Kohle anwendet, oder die Masse mehr oder weniger dicht macht, oder das Korn verschieden fein wählt.

Bevor wir das Verfahren bei der Fabrikation der verschiedenen Pulversorten beschreiben, wollen wir die Vorbereitung der Bestandtheile etwas näher angeben.

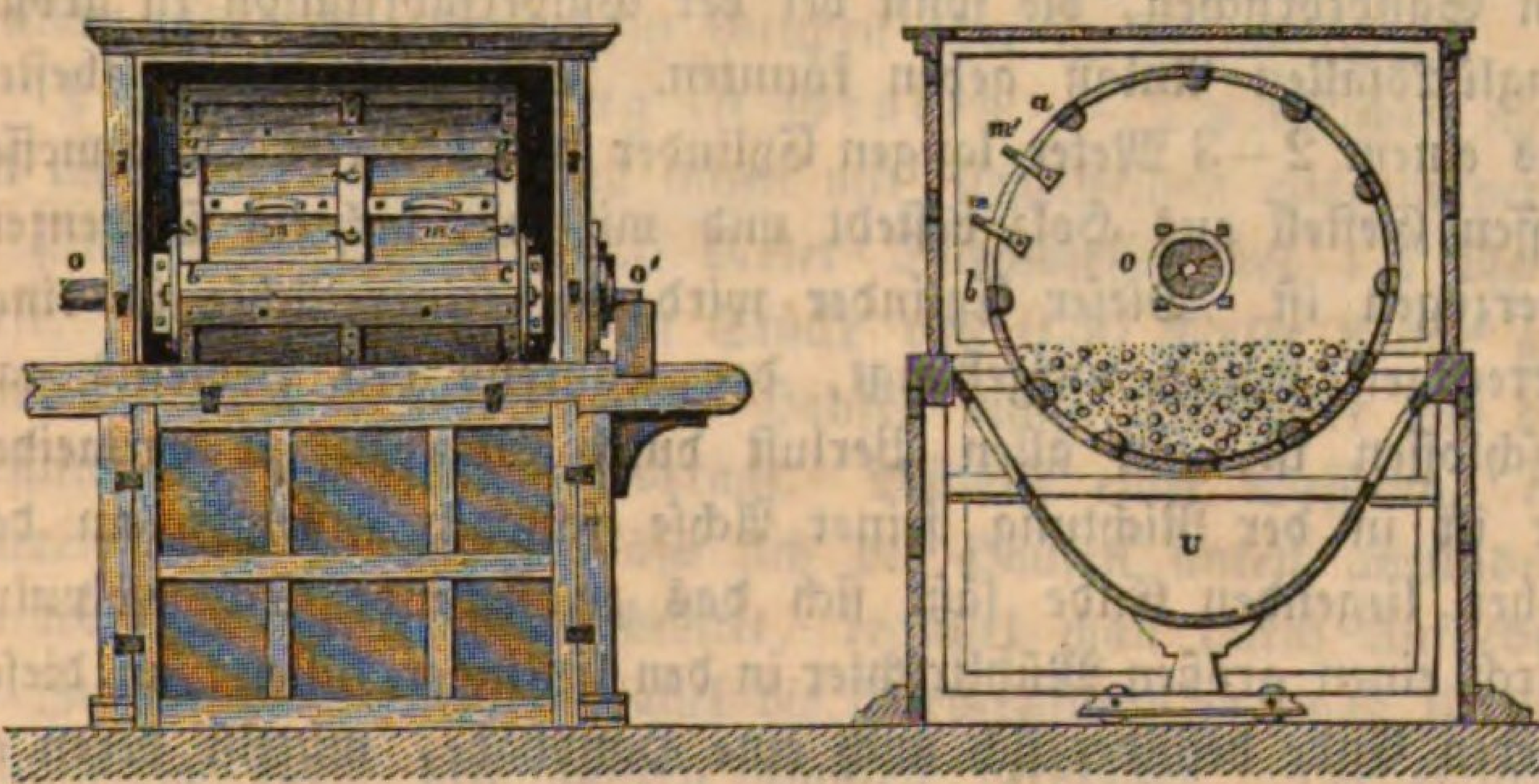
Auswahl und Zubereitung der Rohstoffe.

§ 625. Salpeter. — Man verwendet zur Pulverfabrikation den raffinirten Salpeter, dessen Darstellung oben (§ 450) angegeben ist; er ist so gut wie rein, selten enthält er mehr als 2—3

Tausendtel Kochsalz. Er wird, so wie er aus den Raffinerien kommt, in sehr kleinen Krystallkörnern angewandt.

§ 626. Schwefel. — Der gereinigte Stangenschwefel wird zu einem unfühlbaren Pulver gemahlen. Dies geschieht in Holzfässern (Fig. 365 und 366), die innen mit hölzernen Längsleisten

Fig. 365. Fig. 366.



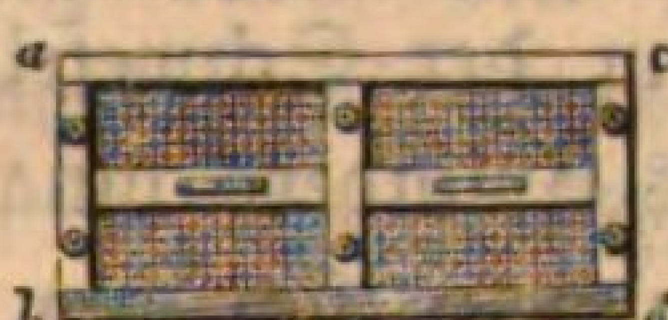


Fig. 367.

a, b versehen sind. Diese Fässer oder Trommeln sind cylindrisch etwa 1,1 Meter lang und 1,15 Meter im Durchmesser. Mittelst der eisernen horizontalen Achse OO′ lassen sie sich in rotirende Bewegung setzen. Durch eine Thür abcd, die mit zwei eisernen Handhaben mm′ versehen ist, läßt sich der Schwefel hineinbringen. Das Pulverisiren erfolgt dann bei der Drehung der Trommel mittelst kleiner Bronzekugeln, von 5—8 Millimeter Durchmesser. In jedes Faß kommen 150 Kilogr. von jenen Kugeln und 30—40 Kilogr. Schwefel, worauf man das Faß 6 Stunden lang rotiren läßt. Der Schwefel wird dadurch zum feinsten Pulver zermalmt. Um ihn auszuleeren, nimmt man die Thür des Fasses ab und hängt dafür eine ähnliche Thür abcd (Fig. 367) ein, deren Füllung statt von Holz von einem Drahtgeflechte gebildet wird. Man läßt das Faß, mit dieser neuen Thür versehen, 5—6 Umdrehungen machen; das Schwefelpulver fällt dann durch das Drahtgeflecht

53*

heraus, während die Metallkugeln zurückgehalten werden. Der Schwefel wird in großen Fässern aufgefangen, die unter die Pulvertrommel gestellt werden.

Der Schwefel wird dann durch Beuteln auf ähnliche Weise gesiebt, wie das Mehl, wodurch das feine Pulver nicht bloß von den gröberen Schwefeltheilchen gesondert wird, sondern auch von den Sandkörnchen, die sonst bei der Pulverfabrikation zu großen Unglücksfällen Anlaß geben könnten. Der Pulverbeutel besteht aus einem 2—3 Meter langen Cylinder von 1 Meter Durchmesser, dessen Gestell aus Holz besteht und mit sehr dichtem Seidenzeug überzogen ist. Dieser Cylinder wird mit seiner Achse in einem viereckigen Kasten aufgehängt, der während des Beutelns ganz geschlossen ist, um allen Verlust durch Stäuben zu vermeiden. Er ist in der Richtung seiner Achse schwach geneigt; an dem höher liegenden Ende läßt sich das zu siebende Schwefelpulver durch einen großen Mühltrichter in den Cylinder füllen; an diesem oberen Ende befindet sich auch eine Handhabe, mittelst deren ein Arbeiter den Beutelcylinder dreht. Indem der Schwefel bei der Rotation allmählig zum tieferen Ende des Cylinders hinabgeleitet, wird er gesiebt; die gröberen Theile sammeln sich am unteren Ende; sie werden von Zeit zu Zeit ausgeleert und wieder in die Pulverisirtrommel gebracht; das feine gebeutelte Schwefelmehl wird aus dem Holzkasten mit hölzernen Schaufeln in Fässer gefüllt und zur Pulvermischung abgeliefert.

§ 627. Kohle. — Die Auswahl der zur Pulverfabrikation bestimmten Kohle erfordert besondere Sorgfalt. Nicht alle Holzarten eignen sich zur Bereitung dieser Kohle; leichte und weiche Hölzer sind vorzuziehen; sie liefern eine zerreibliche, poröse Kohle, die wenig Asche hinterläßt.

Das hiezu am meisten geschätzte Holz liefert der Faulbaum (Rhamnus frangula) und der Spindelbaum (Evonymus europaeus u. a.); man wendet auch Pappelholz und Kastanienholz (Castanea vesca) dazu an; Hanfstengel und die Hanfabfälle iefern ebenfalls eine Kohle von guter Beschaffenheit.

In Frankreich wendet man ausschließlich Faulbaumholz an, und zwar wählt man vorzugsweise die Aeste von 15—20 Millimeter

im Durchmesser, jedoch benutzt man auch dickere Zweige, die dann aber vorher gespalten werden. Jedenfalls muß die Rinde vorher abgeschält werden, weil sie zu viel Asche liefert. Die Aeste werden in Stücke von 1,5 bis 2 Meter geschnitten, woraus man dann Bündel von 12—15 Kilogr. bildet.

Die Verkohlung geschieht nie nach der gewöhnlichen Art in Meilern, sondern entweder in Gruben oder in Cylindern.

§ 628. Verkohlung in Gruben. — Die Gruben werden im Boden angelegt und innen mit Ziegelsteinen ausgemauert; sie sind cylindrisch von 1,5 Meter Durchmesser bei 1,2 Meter Tiefe. Man schichtet das in Stücke von 0,30 Meter Länge geschnittene Holz so auf, daß der Haufen einige Decimeter aus der Oeffnung der Grube hervorragt. Mittelst einer Oeffnung im unteren Theile der Grube läßt sich der Haufen unten anzünden. So wie sich das Feuer verbreitet, regulirt man durch Aufheben der Zweige mittelst einer Gabel die Verbrennung so, daß sie sich gleichmäßig durch den ganzen Haufen verbreitet. Der Haufen sinkt allmählig zusammen, worauf man von neuem Holz hinzufügt, um die Grube stets voll zu erhalten. Wenn sich dann keine Flamme mehr zeigt, so läßt man einen Deckel aus dickem Eisenblech auf die Grube nieder, die dadurch luftdicht verschlossen wird. Die Verkohlung wird so bei Abschluß der Luft vollendet. Nach 3—4 Tagen, wo dann alles erloschen nnd vollständig erkaltet ist, öffnet man die Grube und schaufelt die Kohle heraus, die dann mit größter Sorgfalt verlesen wird. Die nicht hinlänglich gebrannte Kohle wird ebenso wie die zu stark gebrannte Kohle beseitigt; beide würden ein schlechtes Pulver geben. Die richtig beschaffene Kohle wird sogleich verarbeitet, weil ihr ein längeres Liegen an feuchter Luft merklich schadet.

Bei dieser Verkohlung giebt das Holz 18 bis 20 Procent Kohle.

§ 629. Verkohlung in Cylindern. — Die Verkohlung in Cylindern liefert eine reichlichere Ausbeute, als das vorige Verfahren; auch fällt hier das Produkt gleichförmiger aus, weil sich das Feuer beliebig regeln und die Verkohlung hemmen läßt, sobald die Kohle auf den richtigen Punkt gekommen ist.

Die Cylinder C, C′ (Fig. 368 und 369) werden zu zweien in einen Ofen gelegt; gewöhnlich stehen 12 Oefen in einer Reihe in demselben Gemäuer. Die Cylinder sind aus Gußeisen, 2 Meter

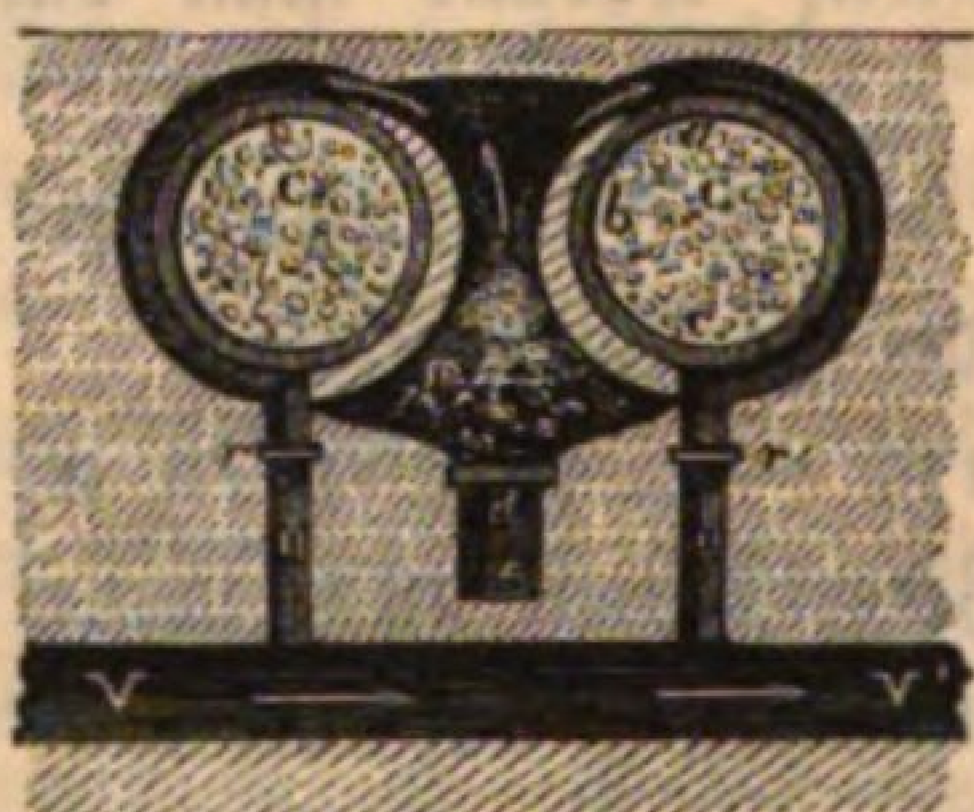


Fig. 368.

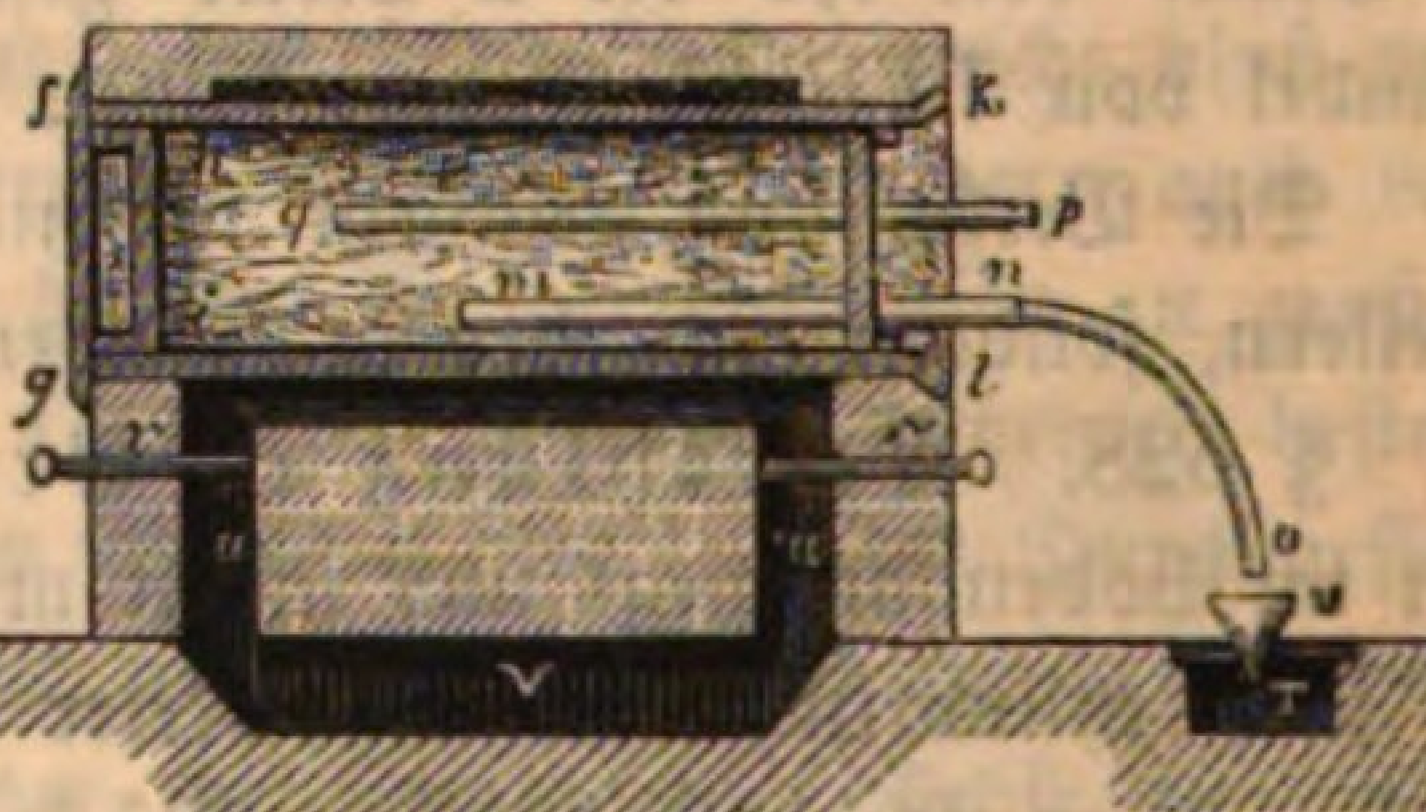


Fig. 369.

lang und etwa 0,70 Meter im Durchmesser. Auf einer Seite sind diese Cylinder mit einem gußeisernen Deckel versehen, der 4 runde Oeffnungen hat, worin 4 Eisenblechröhren befestigt sind, wie qp, mn. Drei von diesen Röhren werden außen mit einem Holzstöpsel verschlossen. Sie dienen, um Holzstäbchen in den Cylinder hinein und beliebig heraus bringen zu können, um den Gang der Verkohlung zu beobachten. Das vierte offen gelassene Rohr gestattet den entwickelten Gasen einen Ausweg. An seine Oeffnung paßt man ein gebogenes Kupferrohr no an, welches über dem Trichter v mündet; letzterer öffnet sich über einem geschlossenen horizontalen Canale T, welcher längs der Oefen fortläuft und in den Zug des Ofens ausläuft.

Das Brennmaterial ruht auf dem Roste d, Rauch und Flamme steigen zwischen den beiden Cylindern auf, umspielen sie in ihrem ganzen Umfange und ziehen sich durch die senkrechten Kanäle u und u′ in einen horizontalen Kanal VV′, der sich unter allen Oefen hinzieht und in einen Schornstein leitet, der in der Mitte dieses Arbeitsraumes steht. Die Schieber r, r′ in den vertikalen Kanälen u, u′ gestatten die erforderliche Regulirung des Feuers um die Cylinder. Der dem Feuer am meisten ausgesetzte Theil der Cylinder abc wird einige Centimeter dick mit einem Beschlage von gestoßenen Dachziegeln und von Thon überzogen. Die höchste Temperatur wirkt also auf den Deckel der Cylinder, was für den guten Gang der Arbeit sehr zweckmäßig ist.

Die Cylinder werden völlig mit den 1,5 Meter langen Holzstäbchen angefüllt, worauf der bewegliche Boden fghi eingesetzt wird. Dieser Boden aus Eisenblech ist doppelwandig; der Zwischenraum wird mit Asche gefüllt; in die Blechröhren pq u. s. w. werden Probirstäbchen gesteckt.

Man fängt dann an auf dem Roste zu feuern, am besten mit Torf. Erst nach 5—6 Stunden beginnt die Zersetzung lebhaft. Die Menge und Farbe des aus dem Rohr no entweichenden Rauches läßt über den Gang der Arbeit urtheilen. Glaubt man, daß die Verkohlung vorrückt, so nimmt man die Probirstäbchen heraus und beurtheilt nach ihrem Ansehen, ob die Zersetzung in den verschiedenen Theilen des Cylinders zweckmäßig vor sich geht. Sieht man, daß sie ungleich fortschreitet, so schiebt man das Feuer auf dem Roste dorthin, wo die Verkohlung noch zurück ist. Auch mittelst der Schieber r, r′ läßt sich das Feuer regeln. Nach 11—12 Stunden entwickelt sich aus dem Rohr no kein Dampf mehr, wo dann die Arbeit beendigt ist. Man schiebt alle Züge des Ofens zu und die Verkohlung vollendet sich von selbst. Am andern Morgen kann man die Kohlen herausnehmen.

Bei diesem Verfahren liefert das Holz 35—40 Procent Kohle. Sie wird dann mit der Hand verlesen, indem man sie in Stücke bricht.

Die zum Jagdpulver bestimmte Kohle wird nicht sehr stark verkohlt, sondern noch braun aus dem Ofen gezogen. Zum Militärpulver wird sie schwarz gebrannt. Die braune Kohle würde für die Geschütze ein Pulver liefern, was zu heftig verpufft und deshalb leicht sprengend wirkt.

Fabrikation des Pulvers.

§ 630. Von den verschiedenen Fabrikationsverfahren sind die hauptsächlichsten folgende:

1. Die Arbeit in Stampfen;
2. Die Arbeit in Tonnen und mit der hydraulischen Presse; das sogenannte Revolutionsverfahren;

3. Die Arbeit in Mühlen;
4. Champy's oder das Berner Verfahren, welches das rundkörnige geschliffene Pulver liefert.

1. Die Arbeit in Stampfen.

§ 631. Das älteste Verfahren der Pulverfabrikation ist das der Stampfen; es liefert gute Pulversorten; in Frankreich wird es noch in den Militärpulverfabriken angewandt.

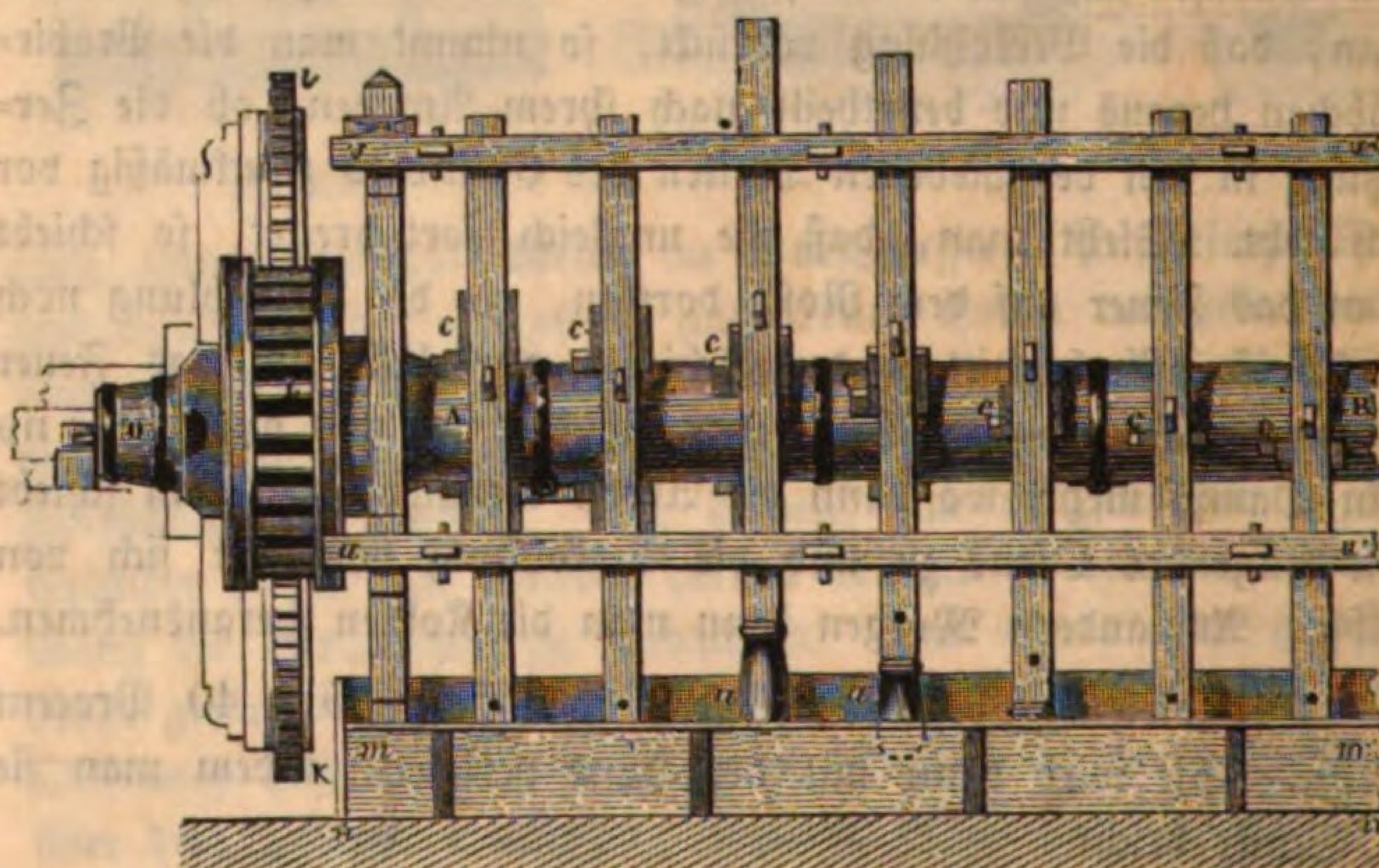


Fig. 370.

Eine Stampfbatterie (Fig. 370) besteht meist aus zwei parallelen Reihen von zehn Stempeln, von denen jeder einzelne in einem besonderen Mörser stampft. Die Stempel bestehen aus viereckigen hölzernen Pfählen, die etwa 2,5 Meter Länge und 0,10 Meter Seite haben und in ein cylindrisches Ende auslaufen, was in eine bronzene birnenförmige Hülse a befestigt ist. Das Gewicht eines Stempels beträgt etwa 40 Kilogramm.

Die Mörser sind in einem viereckigen Eichenklotze von 0,60 Meter Seite ausgehöhlt. Man giebt ihnen die in Fig. 372 bezeichnete Form. Die durch den Stoß des Stempels an der inneren Wand des Mörsers emporgeworfene Masse fällt in Folge der dem Mörser gegebenen Form wieder auf seinen Boden herab.

In dem zum Mörser ausgehöhlten Eichenklotze müssen die Fasern des Holzes nothwendig der Länge nach gerichtet sein; das Holz bietet aber in dieser Richtung dem Stoße wenig Widerstand und der Boden des Mörsers würde bald durch die Stempelstöße verdorben sein, wenn man nicht diesem Uebelstande zuvorkäme. Zu diesem Zwecke nimmt man aus dem Boden jedes Mörsers ein Stück heraus und setzt dafür ein kleines aufrecht stehendes Holzstück Z ein, was gehörig zugeschnitten ist.



Fig. 371.

Jede Stempelreihe wird durch eine besondere Welle OAB, die mit Zapfen C (Fig. 370) versehen ist, in Bewegung gesetzt. Die beiden parallelen Wellen greifen mittelst zweier hölzerner Zahnräder L in das hölzerne Zahnrad IK vom Wellbaume des Wasserrades, wodurch alles in Bewegung gesetzt wird. Während das Wasserrad eine Umdrehung macht, dreht sich die Welle OAB viermal um ihre Achse. An jedem Stempelpfahle befindet sich ein Ansatzstück m (Fig. 371), an dem der Stempel durch die Zapfen C der Welle aufgehoben wird. Diese Zapfen sind auf der Welle in einer Schneckenlinie angeordnet, so daß stets die gleiche Zahl von Stempeln emporgehoben wird und die Maschine stets gleich belastet bleibt. Die horizontalen Querbalken uu′, vv′, regeln die Bewegung der Stempel. Der untere Querbalken uu′ dient auch dazu, die Stempel empor zu halten, wenn der Arbeiter in den Mörsern zu thun hat. Zu dem Zwecke hebt der Arbeiter den Stempel in die Höhe, so daß das Loch o über den Querbalken uu′ gelangt; in dies Loch o greift dann der im Querbalken befestigte Pflock s.

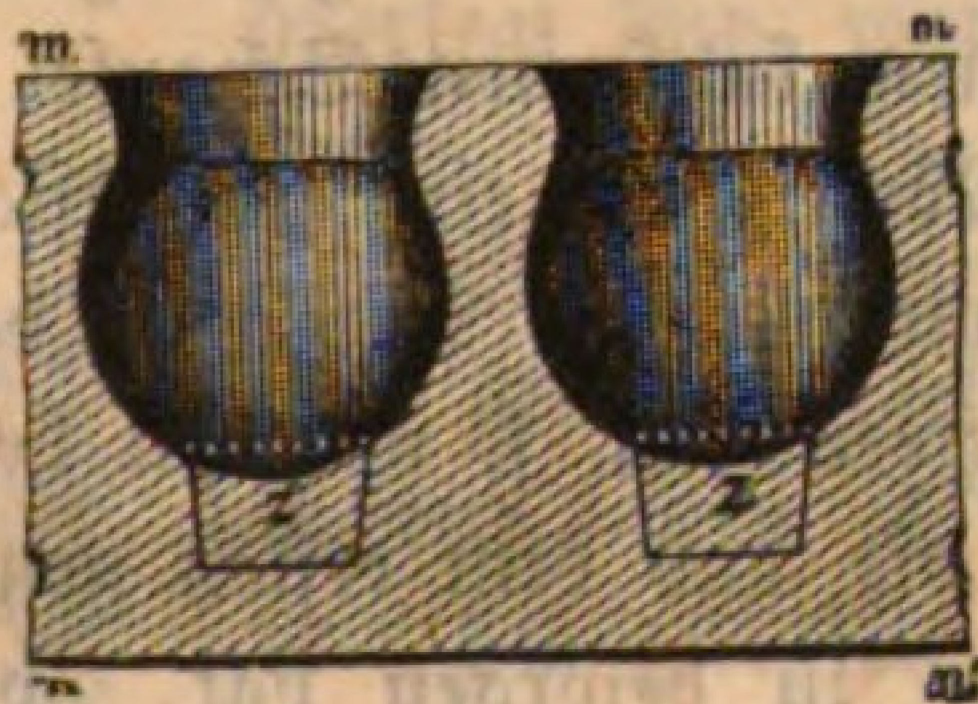


Fig. 372.

Der Mischungssatz für jeden Mörser beträgt 10 Kilogr. Man hat 1,25 Kil. Kohle in Stücken genau abgewogen, und ebenso besonders 7,50 Kil. Salpeter und 1,25 Kil. Schwefel.

Die Kohle kommt zuerst in den Mörser mit 1 Liter Wasser

benetzt; durch Ausziehen des Pflockes s läßt man nun die Stempel herab und eine halbe Stunde arbeiten; worauf man sie wieder einstellt, um Schwefel und Salpeter zuzusetzen. Man mischt alles mit den Händen, setzt ½ Liter Wasser zu und mengt von neuem. Wenn die Stempel wieder einige Minuten gearbeitet haben, erkennt der Arbeiter, ob die Masse richtig beschaffen ist. Bei hoher äußerer Temperatur wird oft ein nochmaliger Zusatz von Wasser erforderlich.

Nach halbstündigem Stampfen schreitet man zum ersten Umfüllen, wodurch die Masse aus einem Mörser in den anderen kommt. Nachdem die Stempel wieder eingehängt sind, thut der Arbeiter mittelst einer kleinen kupfernen Schaufel (Fig. 373) die Masse des ersten Mörsers in ein Holzkästchen; aus dem zweiten Mörser kommt nun die Masse in den ersten, aus dem dritten in den zweiten u. s. w. In den fünften ausgeräumten Mörser kommt die aus dem ersten genommene Masse. Da jeder Arbeiter 5 Mörser zu besorgen hat, so erfordert eine Stampfbatterie 4 Mann zum Dienste.


Fig. 373

Man läßt nun die Stampfe wieder eine Stunde arbeiten, worauf die zweite Umfüllung, ganz wie das erste Mal, vorgenommen wird. Die Arbeit geht so 12 Stunden fort; alle Stunde wird umgefüllt. Erforderlichen Falls wird die Masse von Zeit zu Zeit benetzt, so daß sie beständig den gehörigen Feuchtigkeitsgrad besitzt. Nach dem letzten Umfüllen läßt man die Stempfe 2 Stunden gehen, um der Masse Consistenz zu geben.

Sie hat während dieser 14 Stunden etwa 30,000 Stempelstöße erhalten. Diese Zahl hat sich als nothwendig herausgestellt, wenn das Pulver die gehörige Festigkeit haben soll Allemal wenn man sie zu verringern versucht hat, erwies sich das erhaltene Pulver zu wenig fest, so daß es die Transporte nicht vertragen konnte.

§ 632. Die Masse wird jetzt in hölzernen Behältern, in Tienen, in die Körnkammer geschickt.

Durch das Körnen wird die aus der Stampfe kommende

Masse in Körner von bestimmter Größe geformt. Hiezu dient eine Art von Sieb (Fig 374), von 0,60 Meter Durchmesser, dessen Boden ein Leder bildet, in dem sich zahlreiche gleichgroße

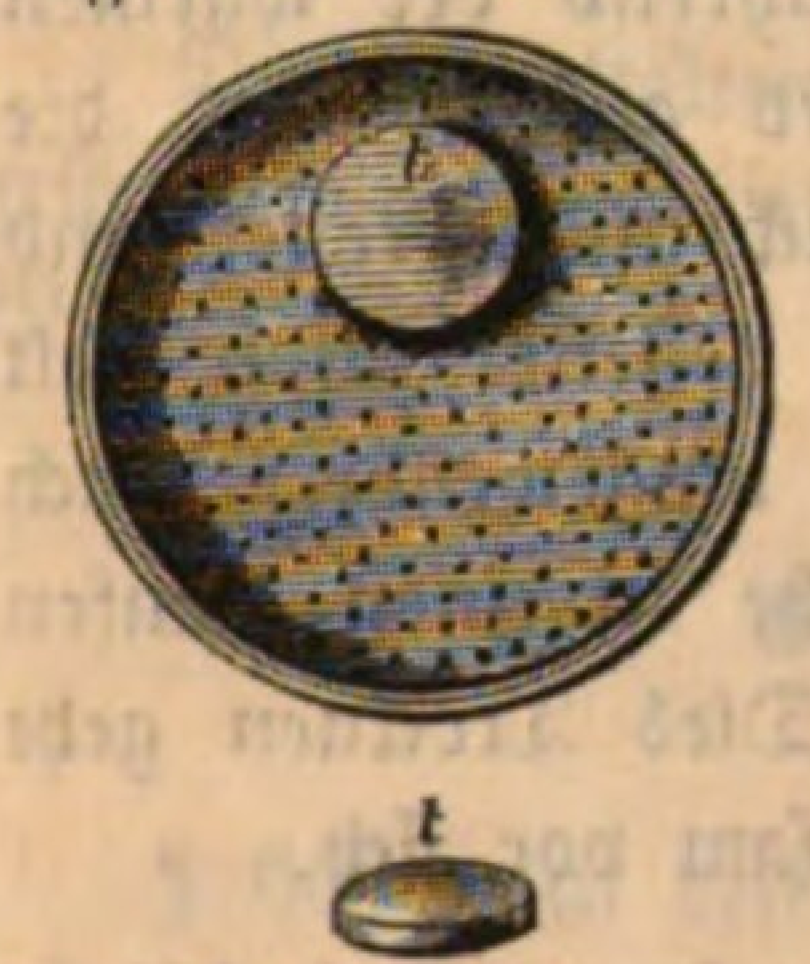


Fig. 374.

Löcher befinden. Man hat verschiedene Siebe der Art. Das gröbste Sieb hat Löcher von 5—10^{mm} Durchmesser; im Kornsiebe für Kanonenpulver haben die Löcher 4^{mm} und für Musketenpulver nur 2^{mm} Durchmesser.

Ringsumher in der Werkstatt an den Wänden sind hölzerne Tröge angebracht (Fig. 375), die ihrer Breite nach mit Leisten überlegt sind, worauf der Arbeiter sein Sieb stellt.

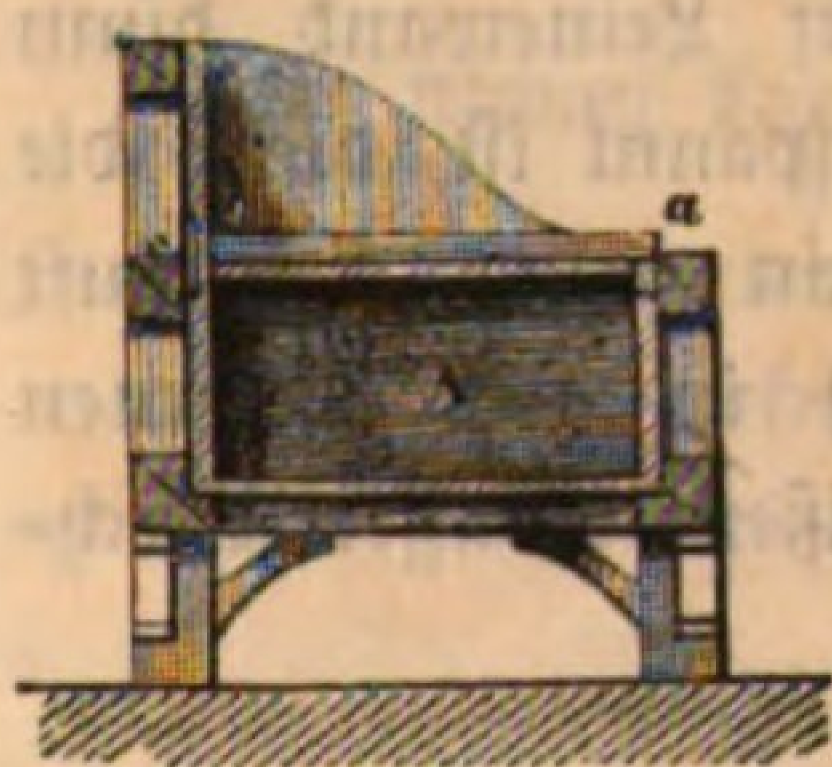


Fig. 375.

Die zu körnende Masse kommt zuerst auf das gröbste Sieb, was auf der Leiste ab stehend, vom Arbeiter stets horizontal hin und her gerüttelt wird; um auch die gröberen Stücke durchs Sieb gehen zu lassen, legt man eine linsenförmige Scheibe von hartem Holze t (Fig. 374), den sogenannten Läufer, in das Sieb. Der Läufer hat 21 Centimeter im Durchmesser, im Mittelpunkte etwa 55, und am Rande nur 45 Millimeter Dicke. Bei der Bewegung des Siebes bewegt sich der Läufer dann fortwährend der Peripherie entlang und drückt die Masse durchs Sieb.

Die durchgesiebte Masse kommt nun, je nachdem man Kanonen- oder Musketen-Pulver machen will, in das eine oder das andere Kornsieb mit dem Läufer. Will man das Kanonenpulver abscheiden, so siebt man das feinere Pulver durch das Musketen-Kornsieb ohne Läufer ab. Das mit Staub gemengte Musketenpulver wird durch ein noch feineres Sieb von dem Staube geschieden; aus diesem kann man durch ein passendes Sieb auch noch einiges Pulver gewinnen, was feinkörniger als das Musketenpulver ist und als Jagdpulver verkauft werden kann. Der feine Staub wird, mit etwas Wasser befeuchtet, wieder zusammengestampft und gekörnt.

§ 633. Die so erhaltenen Pulverkörner bilden kleine eckige

Stücke. Man trocknet sie entweder an der Luft oder in geheizten Trockenräumen.

An der Luft kann das Trocknen nur während der warmen Jahreszeit geschehen. Das feuchte Pulver wird auf Tischen, die mit Leinen überzogen sind, 3—4 Millim. dick ausgebreitet und auf der Südseite einer Mauer in die Sonne gestellt. Von Zeit zu Zeit wird das Pulver mit einer Krücke umgewendet; auch schiebt man wohl alles Pulver auf einem Tische in einen Haufen zusammen und breitet es aufs Neue aus. Dies Trocknen geht aber schon im Frühjahr und Herbst sehr langsam vor sich.

In geheizten Trockenräumen geht das Trocknen regelmäßiger von Statten. Das feuchte Pulver wird auf Leinewand dünn ausgebreitet, die über hölzerne Kästchen ausgespannt ist, durch die ein warmer Luftstrom hindurch in ein Kamin zieht. Die Luft wird durch lange Röhren erwärmt, die sich in den hölzernen Schränken ausbreiten und beständig von heißem Wasser durchströmt werden.

Die Schnellpulverfabrikation.

§ 634. Dies Verfahren wurde befolgt, wenn man in kurzer Zeit eine große Menge Pulver bereiten wollte. Da es aber Pulver von geringerer Qualität liefert, so wird es jetzt nicht mehr angewandt.

Man pulverte zuerst den Salpeter für sich, und ein Gemenge von Schwefel und Kohle für sich in Tonnen mit Bronzekugeln. Die drei in gehörigem Verhältnisse gemengten Substanzen wurden darauf in Tonnen mit zinnernen Kugeln gehörig gemengt.

Es wurde nun eine nasse Leinwand über eine quadratische Kupferplatte gelegt. Ein Holzrahmen umgab das Ganze; dieser wurde mit der obigen Mischung gefüllt; der Rahmen wurde fortgenommen und das Gemenge mit einer nassen Leinewand bedeckt. Auf diese legte man wieder eine Kupferplatte, eine nasse Leinewand, dann den Rahmen und schüttete diesen wieder voll mit den Gemengen u. s. w. Wenn so eine gehörige Schicht gebildet war,

so wurde das Ganze unter einer hydraulischen Presse stark gepreßt, so daß die Masse durch das Wasser in den leinenen Tüchern gleichförmig benetzt wurde.

Die so erhaltenen Kuchen wurden einige Zeit an die Luft gestellt, um etwas abzutrocknen, und darauf auf die gewöhnliche Weise gekörnt.

3. Die Pulvermühlen.

§ 635. In den Pulvermühlen wird in Frankreich das Jagdpulver, ein sehr festes Pulver besserer Qualität, fabricirt.

Man nimmt dazu:

Salpeter	80,0	oder	76,9
Schwefel	10,0		9,6
Kohle	14,0		13,5
	104,0		100,0

Kohle und Schwefel werden zuerst durch Drehen in Tonnen mit Bronzekugeln fein gepulvert, wie wir schon oben angegeben haben (§ 626). Da die Kohle schwieriger zu pulvern ist, so bringt man zuerst 21 Kil. ausgelesene rothbraune Kohle in die Tonne; nachdem sie 12 Stunden gedreht ist, setzt man 15 Kil. Schwefel in Stücken zu, worauf man die Tonne wieder 6 Stunden drehen läßt. Das unfühlbar feine innige Gemenge wird jetzt weiter behandelt, wie es oben beim Pulvern des Schwefels angegeben ist.

Das Gemenge jener beiden Substanzen wird, mit der gehörigen Menge Salpeter versetzt, wieder in eine Tonne gebracht, um alles innig zu mengen. Diese Mischungstonne dreht sich auf einer Achse, die innen von Eisen, außen von Holz ist; auf der Achse sind drei vertikale eichene Scheidewände befestigt, wodurch die Tonne in drei Abtheilungen zerfällt; 12 hölzerne, nach innen vorspringende Rippen halten jene Scheidewände in ihrer Stellung fest; diese Rippen sind mit einem Stück Rindsleder überzogen,

so daß sie einen Cylinder bilden, der auf seiner convexen Oberfläche aus Leder besteht. Eine mit kupfernen Schrauben befestigte Thür gestattet die Substanz hinein und herauszubringen. Behufs der Mischung bringt man in die Tonne 60 Kil. Bronzekugeln von 5 Millim. Durchmesser und 26 Kil. vom Gemenge. Man läßt dann die Tonne 12 Stunden drehen, wobei sie 25 bis 30 Drehungen in der Minute macht. Um die Mischung herauszubringen, verfährt man wie oben, d. h. man hängt statt der dichten Thür eine andere ein, deren Füllung aus einem Metalldrahtnetze besteht.

Man bringt dann 50 Kil. der so erhaltenen innigen Mischung in einen hölzernen Trog, worin sie mit 1 Liter Wasser gesprengt wird und zwar mittelst einer Gießkanne mit sehr feinen Löchern, wobei die Masse beständig umgewandt wird. Im Sommer setzt man wohl die doppelte Menge Wasser zu. Hierauf kommt die Masse in die Mühlen.

Die Einrichtung der Mühlen besteht im Wesentlichen in zwei vertikalen Walzen M, M′, aus Gußeisen (Fig. 376), 5500 Kil. schwer, die sich auf einer gußeisernen Platte AB bewegen; diese ruht auf einer massiven Mauerung. Der Durchmesser der Walzen beträge $1{,}5^{m}$, ihre Dicke auf der Peripherie $0{,}5^{m}$. Die horizontale Platte hat 2 Meter im Durchmesser. Durch jede Walze geht eine eiserne Achse CDC′ hindurch, die einerseits im vertikalen gußeisernen Wellbaume EF, anderer-

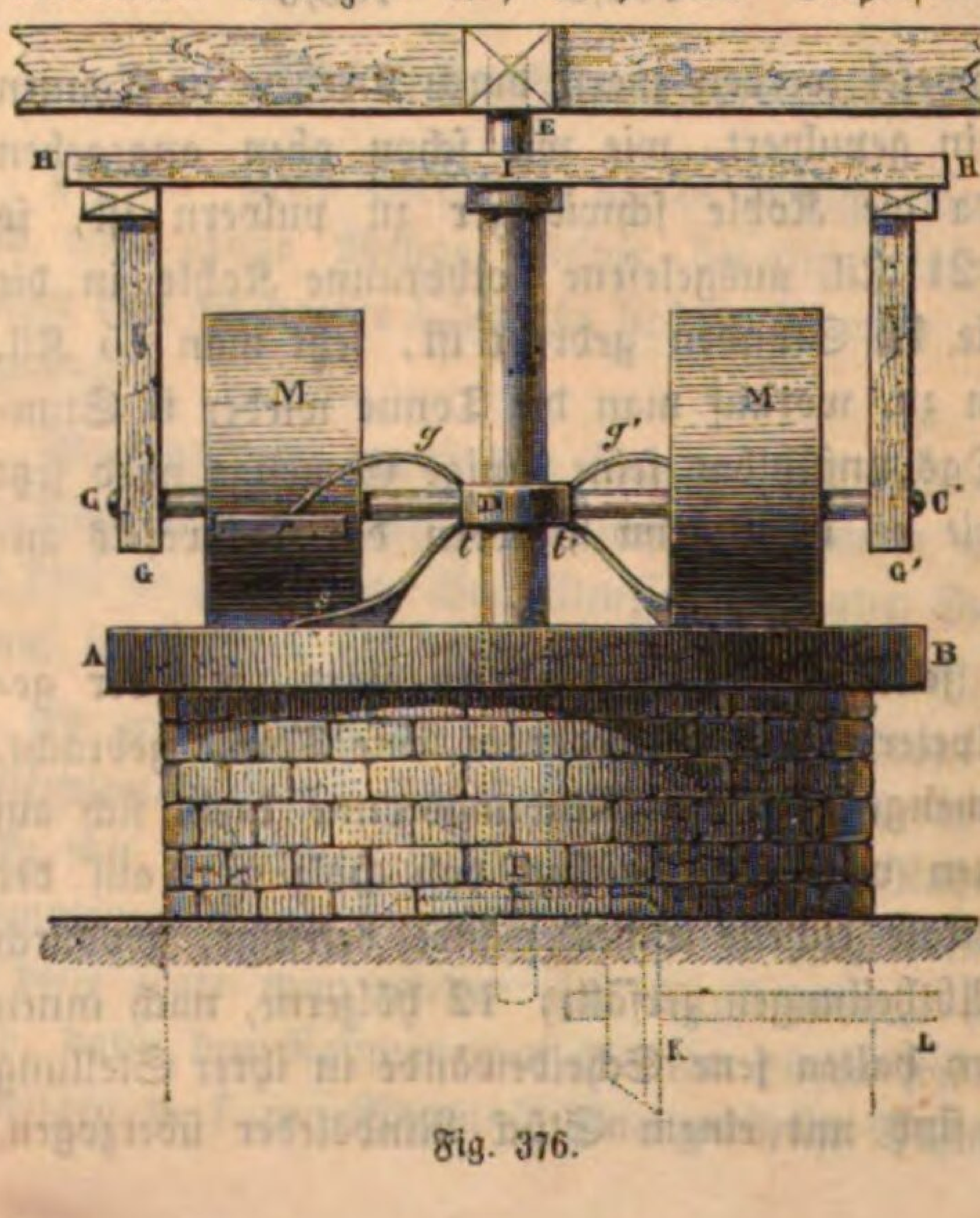


Fig. 376.

seits in dem Gebälk GHIH′G′ liegt, welches letztere fest an den vertikalen Wellbaum EF befestigt ist. Ein horizontaler Wellbaum KL, der unter der Erde liegt und mit dem Wasserrade in Verbindung steht, setzt die vertikale Welle EF in Bewegung. Zwei kleine mit Kupfer belegte hölzerne Schaufeln s, s′ sind mittelst der eisernen Arme t, t′, an der beweglichen Welle befestigt; sie folgen den Walzen unmittelbar und schieben die seitwärts gepreßte Masse beständig wieder auf die Spur der Walze zurück. Die ebenfalls mit Kupfer belegten Abstreichbrettchen r, r′ drücken sich an die Walzen und streichen von ihnen die anhängende Masse ab.

Man breitet zuerst 50 Kil. des benetzten Gemenges in einer Lage von gleichmäßiger Dicke auf der Platte AB aus, worauf man die Walzen gehen läßt, anfangs langsam, hernach schneller, so daß die Welle EF etwa 8 Umläufe in der Minute macht. So läßt man das Ganze etwa eine Stunde gehen. Durch die beim Mahlen entwickelte Wärme ist die Masse nun wieder trocken geworden, weshalb sie von neuem besprengt werden muß. Zu diesem Zwecke ist hinter der einen Walze ein Behälter V (Fig. 377)



Fig. 377.

befestigt; dieser Behälter endigt mit einem horizontalen Rohr ab, welches fein durchbohrt ist. Man thut 1 Liter Wasser in den Behälter; will man dann besprengen, so braucht der Arbeiter nur einen Hahn zu öffnen, der am vertikalen Rohr angebracht ist. Ohne die Walzen still stehen zu lassen, schiebt der Arbeiter mit einer kupfernen Schaufel die Masse wieder auf die Spur der Walze. Nachdem die Walzen wieder eine Stunde gegangen und dann eingestellt sind, wird die Masse noch einmal sorgfältig wieder auf die Spur geschoben, worauf man die Walzen wieder sehr langsam gehen läßt, so daß die Welle in 8—10 Minuten nur eine Umdrehung macht. Dabei verweilen die Walzen lange auf einer Stelle; sie drücken die Masse stark zusammen und geben ihr eine bedeutende Festigkeit. Der so erhaltene Kuchen wird dann gekörnt.

§ 636. Die Körnungsvorrichtung besteht jetzt im Wesentlichen in einem achteckigen Holzgestell AB (Fig. 378) von 2,5^{m} Durchmesser, welches horizontal an 8 Seilen aufgehängt ist. Im

Mittelpunkte des Gestelles befindet sich eine Oeffnung, in der mittelst einer hölzernen mit Kupfer ausgelegten Hülse die mehrmals

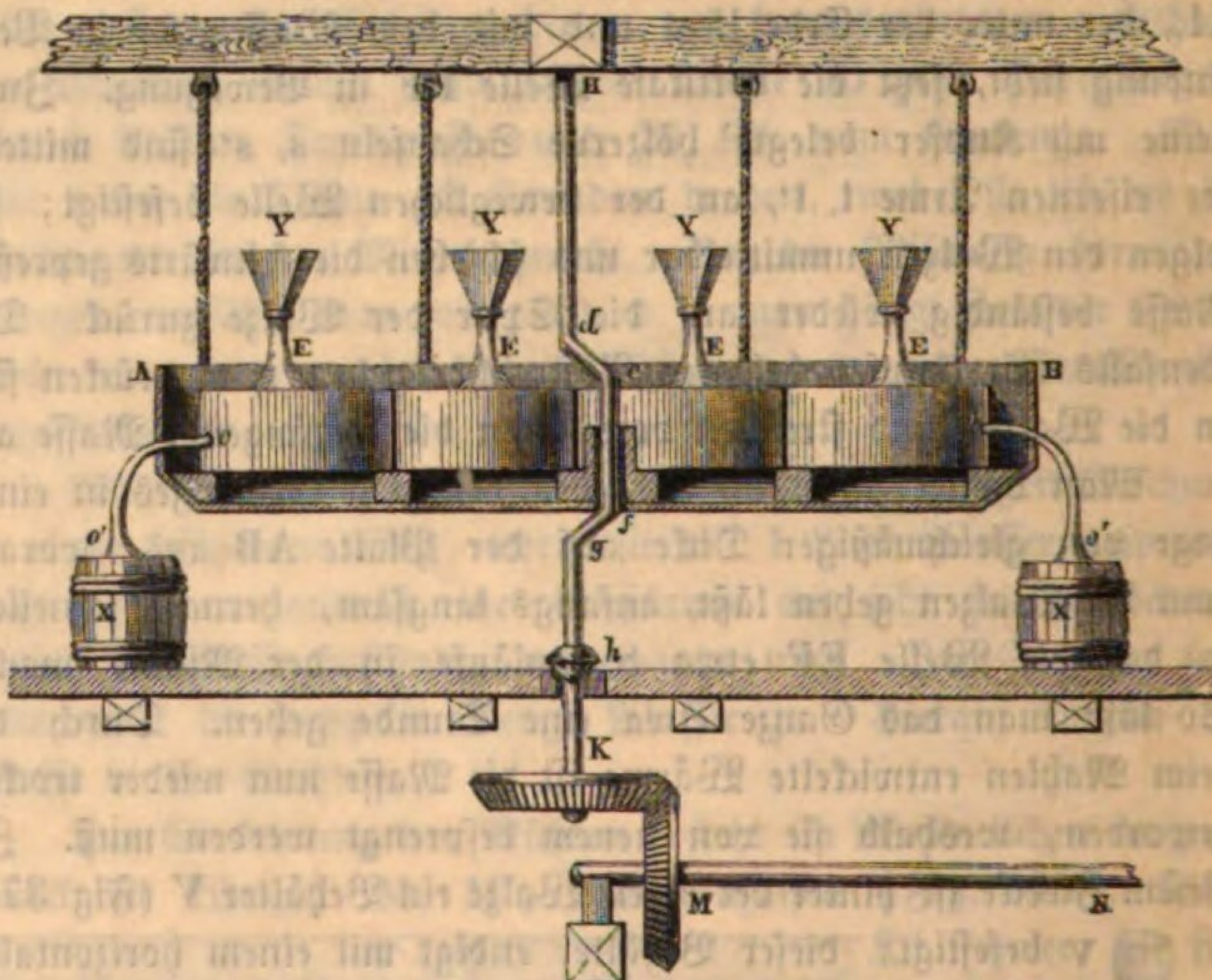


Fig. 378.

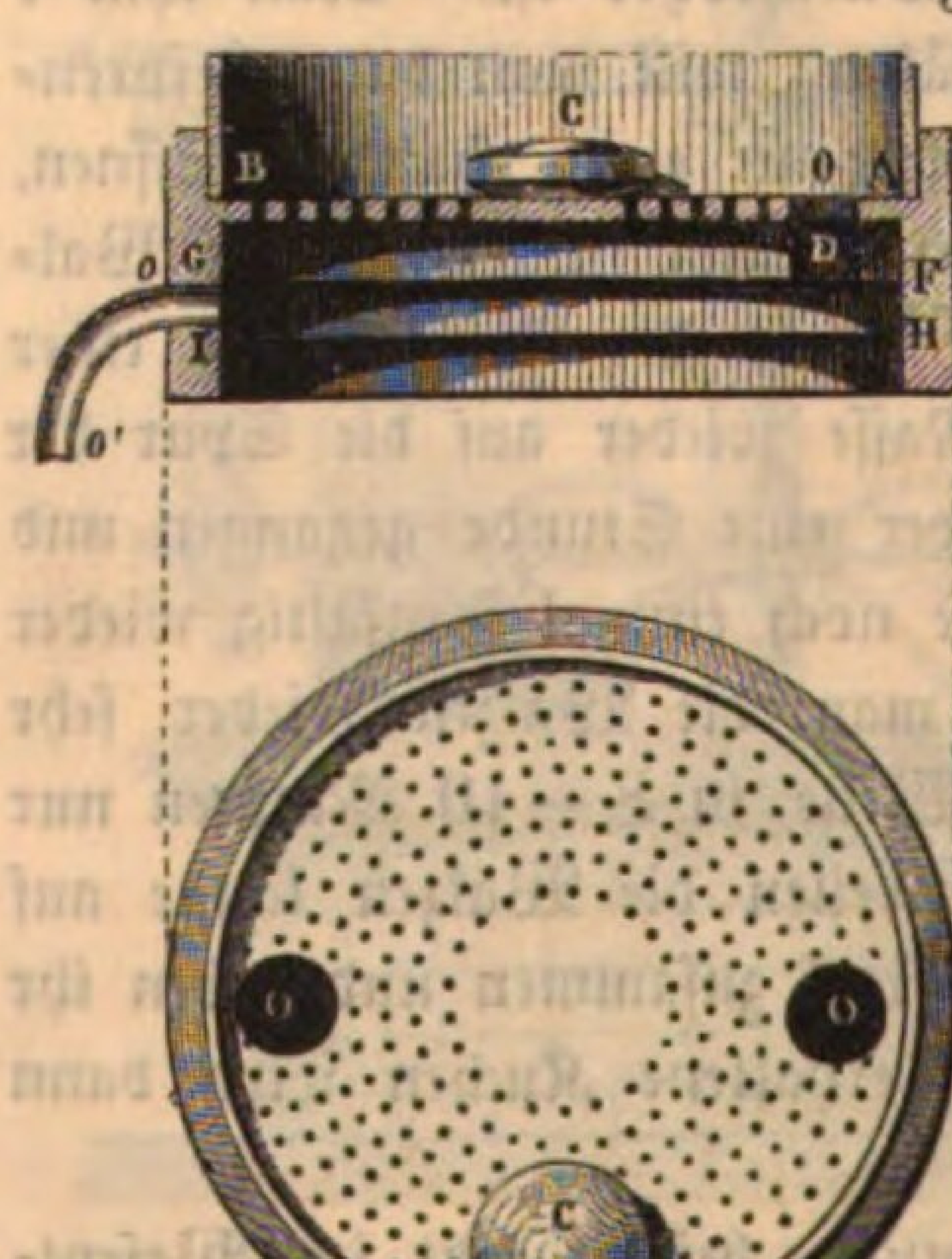


Fig. 379.

umgebogene eiserne Stange defgh, ein Theil der vertikalen Achse KH, befestigt ist. Diese Achse dreht sich mit ihrem oberen Ende H in einer Pfanne, die in einen starken Balken eingelassen ist, während ihr unteres Ende K mit einem horizontal gestellten Rade versehen ist, welches in ein vertikal gestelltes Rad eingreift, das sich auf der Achse MN befindet und das Ganze in Bewegung setzt. Wenn also die Achse KH gedreht wird, so muß dadurch auch dem ganzen Gestelle eine kreisförmige Bewegung ertheilt werden.

Auf dem Gestelle werden 8 Körnungsgefäße fest aufgestellt. Diese haben 3 verschiedene Abtheilungen (Fig. 379). Der obere Boden AB besteht aus einer Nußbaumplatte von 2 Centimeter Dicke, die in ihrer ganzen Oberfläche mit feinen, nach unten sich erweiternden Löchern durchbohrt ist. Auf dieser Platte ruht der 2 Kil. schwere Läufer C von Vogelbeerholz; auf zwei entgegengesetzten Punkten befinden sich in ihr zwei 1 Decimeter weite Oeffnungen, in denen zwei geneigte trogähnliche Kupferplatten befestigt sind, die mit ihrem unteren Ende auf dem zweiten Boden FG ruhen. Letzterer steht vom ersten Boden 3 Centimeter ab; er besteht aus einem Drathnetze, dessen Maschen die für das Korn des Jagdpulvers geeignete Weite haben. Wiederum 3 Centimeter unter dem zweiten Boden befindet sich ein dritter Boden HI aus Seidenstramin, um den Staub abzusieben.

Das Körnungssieb ruht mit seinem unteren Rande auf dem mit Leder überzogenen Gestelle; es ist oben mit Leinen bedeckt, an dem sich ein lederner Hals E befindet, um die Substanz einzufüllen. An der Seite der Siebe befinden sich zwei Oeffnungen o′, o′, mit ledernen Schläuchen versehen, um das Kornpulver in kleine geschlossene Fäßchen x, x′, zu leiten.

Man füllt die Pulvermasse mittelst kleiner hölzerner Trichter Y, Y′ in die Körnungssiebe und setzt dann die Maschine in Bewegung. Der im Siebe befindliche Läufer setzt sich auf der Holzplatte in kreisende Bewegung und zerdrückt die Masse, die durch die Löcher des Brettes AB auf das Drathsieb GF fällt. Das hinlänglich feine Korn geht durch das Sieb, aber das zu Grobe gelangt auf die geneigten Kupferplatten und steigt auf diesen in Folge der Kreisbewegung wieder auf die oberste Platte AB empor; wo es von neuem die Wirkung des Läufers erfährt; während sich dies in den beiden oberen Räumen wiederholt, so lange noch wieder etwas Grobes auf die obere Holzplatte zurückgelangt, wird von dem hinlänglich fein Gekörnten der Staub durch das Seidensieb abgesiebt. Dieser fällt auf den mit Leder überzogenen Boden des Gestelles, von wo ihn ein Lederschlauch in eine kleine verschlossene Kiste führt; das gereinigte Korn gelangt dagegen in

kleine geschlossene Fäßchen. So wie der Ton des Läufers angiebt, daß sich auf der oberen Holzplatte keine Masse mehr befindet, wird frisch nachgefüllt.

Der Staub wird in der Mühle noch einmal benetzt und gemahlen, und der erhaltene Kuchen wie vorher gekörnt.

§ 637. Das Jagdpulver muß endlich noch geschliffen werden, wodurch es glatt und glänzend wird, und an Dichtigkeit wie an Haltbarkeit zunimmt.

Dazu dient eine cylindrische hölzerne Tonne (Fig. 380) 2,7 Meter lang und 1,2 Meter im Durchmesser. Sie ist durch

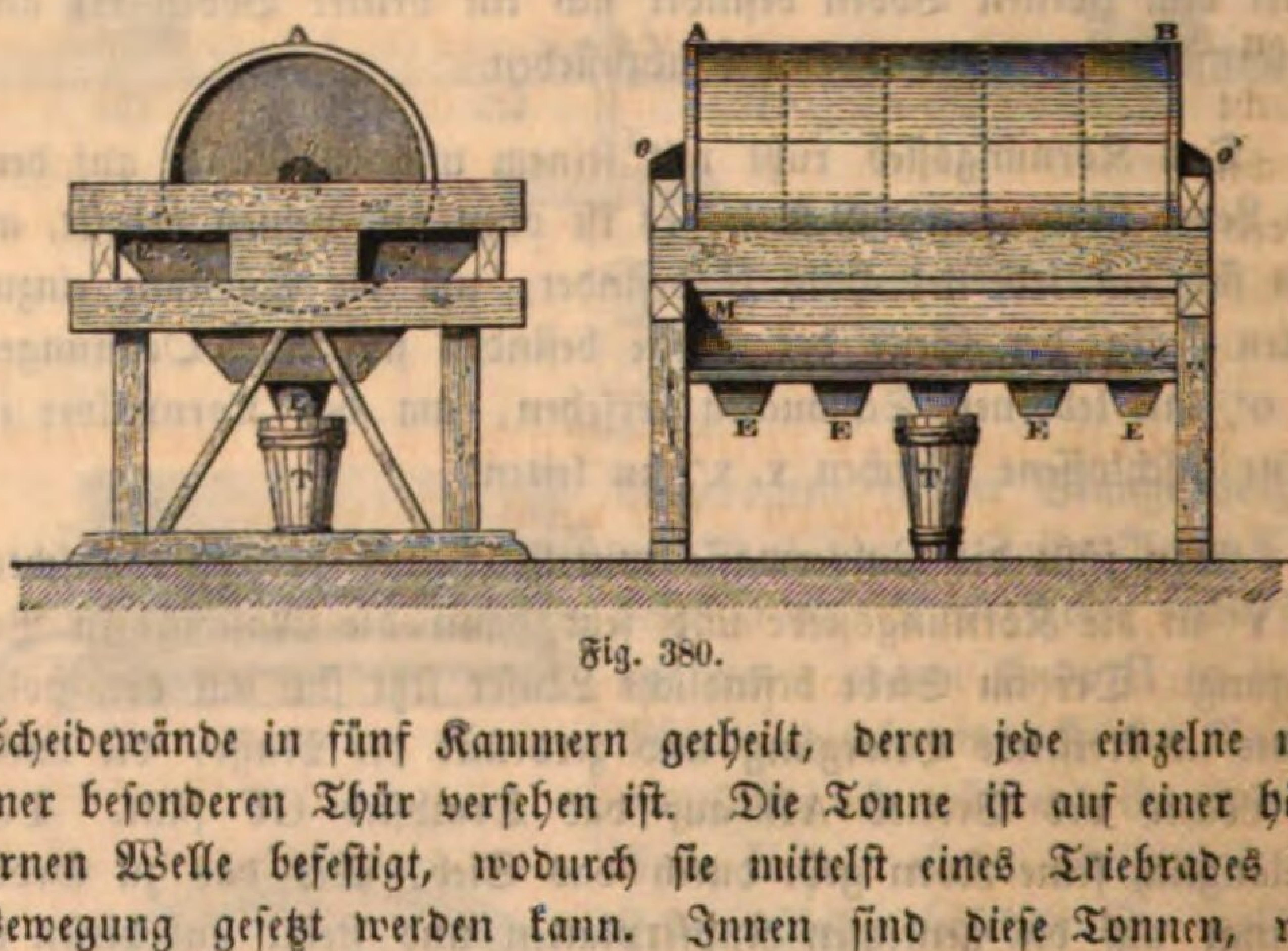


Fig. 380.

Scheidewände in fünf Kammern getheilt, deren jede einzelne mit einer besonderen Thür versehen ist. Die Tonne ist auf einer hölzernen Welle befestigt, wodurch sie mittelst eines Triebrades in Bewegung gesetzt werden kann. Innen sind diese Tonnen, wie die Mischungstonnen, mit 12 vorspringenden hölzernen Rippen versehen.

Unter der Tonne befindet sich ein großer Mühltrichter mit fünf den Kammern der Tonne entsprechenden Behältern, die in ein ledernes Trichterrohr auslaufen, wodurch die Masse in ein untergesetztes Fäßchen geleitet wird. Man füllt in jede Kammer 100 Kilogr. Kornpulver, worauf man die Tonne 12 Stunden lang rotiren läßt.

Die Pulverkörner schleifen sich dann aneinander, so wie an den Holzrippen, ab und verlieren alle scharfen Ecken und Kanten. Man läßt die Tonne dann noch 24—28 Stunden schneller rotiren. Das geschliffene Pulver wird nun herausgenommen und auf gewöhnliche Art getrocknet.

Das Schleifen giebt dem Pulver eine größere Dichtigkeit, doch verringert es seine Entzündlichkeit, weshalb man auch das Schleifen nicht zu weit fortsetzen darf, sondern lieber einstellt, sobald die Körner an der Oberfläche hinreichende Festigkeit erlangt haben, um nicht mehr durch den Transport verdorben und staubig zu werden.

§ 638. Ein noch besseres Jagdpulver erhält man, wenn man das auf die eben angegebene Art gekörnte Pulver nochmals feucht unter die Walze bringt und die wieder gemahlene Masse nochmals körnt. Nach dem Schleifen ist dies Pulver allen anderen Pulversorten vorzuziehen. Es ist das sogenannte Königspulver.

4. Fabrikation des runden Pulvers nach dem Berner Verfahren oder nach Champy.

§ 639. Das Minenpulver wird in Frankreich nach einem besonderen Verfahren fabricirt, was in Bern zuerst angewandt und mehrfach vervollkommnet in Frankreich von einem französischen Artillerieofficier, Champy, eingeführt wurde. Dasselbe Verfahren wird auch zur Fabrikation von Kanonen- und Musketen-Pulver angewandt.

Man verwendet zum Minenpulver die am stärksten gebrannten Kohlen, so wie alle die Stücke, die man als unbrauchbar für anderes Pulver zurückgelassen hat. Da es beim Minenpulver nicht so sehr auf Leichtentzündlichkeit ankommt, so können starkgebrannte Kohlen ohne Nachtheil zu seiner Darstellung angewandt werden.

Diese Fabrikation zerfällt in 6 Operationen: Pulverisiren, Mischen, Körnen, Sieben, Schleifen und Trocknen.

Das Pulverisiren der Materialien geschieht in eisernen Tonnen mittelst Broncekugeln, ganz wie es bei den Pulvermühlen bereits beschrieben ist; nur bedient man sich hier, wegen größerer Härte der Kohle, schwererer Kugeln; nämlich 60 Kilogr. von 4,5 Millim. Durchmesser und zugleich 60 Kilogr. von 7—15 Millim. Durchmesser werden mit 30 Kilogr. Schwefel und 27 Kilogr. Kohle 4 Stunden gedreht, mit einer Geschwindigkeit von 25—28 Umdrehungen in der Minute.

Das auf diese Weise hinlänglich zur Composition vorbereitete Gemenge wird nun in 4 genau abgewogenen Portionen von 14,25 Kil. in 4 Fässer vertheilt, in jedes derselben thut man noch 23,25 Kil. Salpeter. Jedes Faß enthält also 37,5 Kil. Pulversatz, nämlich:

Salpeter	23,25	62,0
Schwefel	7,50	20,0
Kohle	6 75	18,0
	37,50	100,0

Behufs der Mischung dieser Ingredienzien, des sogenannten Pulversatzes, kommen je 37,5 Kil. mit 60 Kil. kupfernen Kugeln von 4,5 Millim. Durchmesser in lederne Mischungstonnen, die man 4 Stunden lang, 25 — 30 Umdrehungen in der Minute machen läßt, worauf das innige Gemenge zur Körnung kommt.

§ 640. Die zur Fabrikation des runden Korns angewandte Maschine (Fig. 381) besteht aus 2 großen Tonnen AEGB und

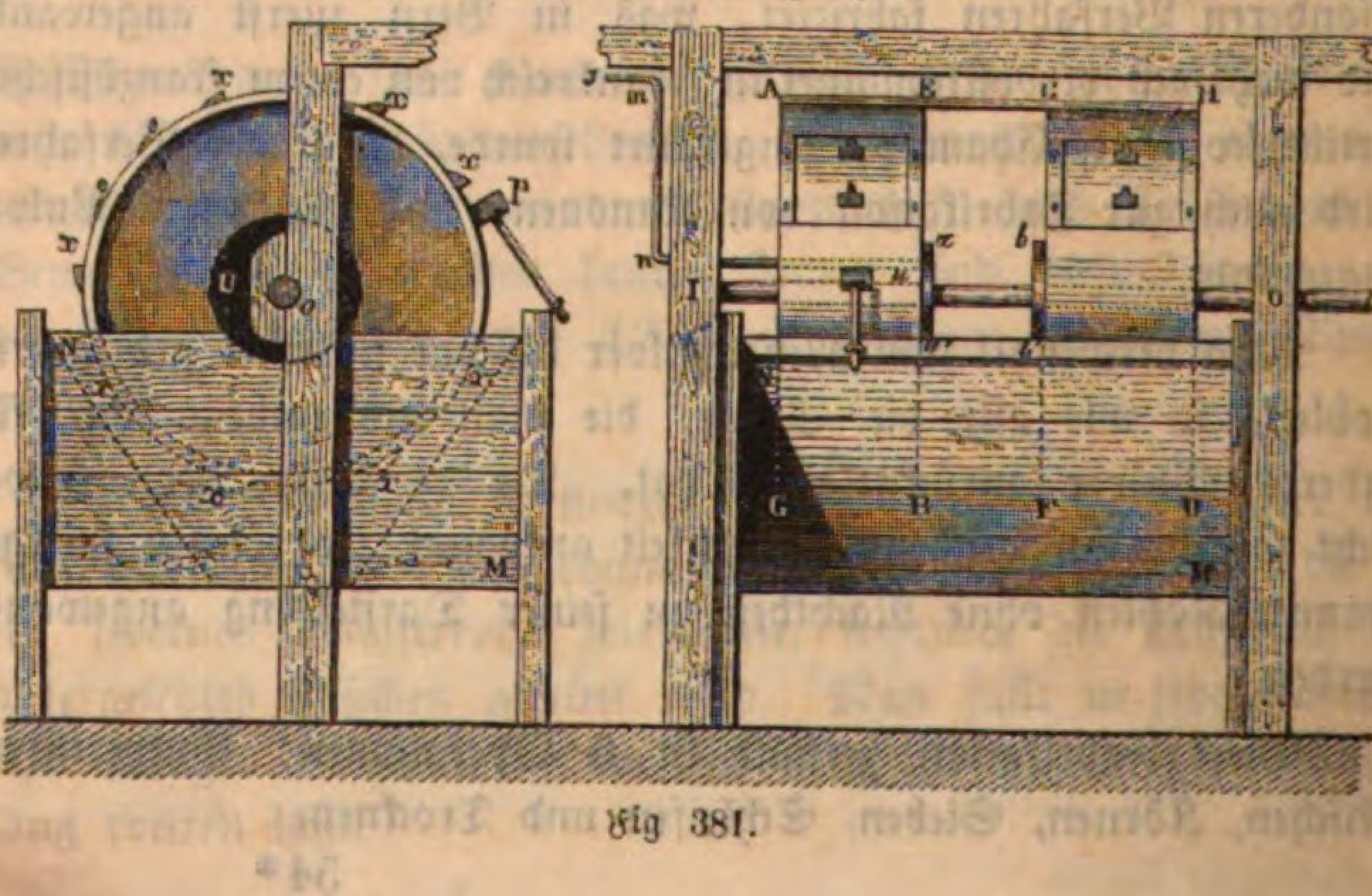


Fig 381.

CHFD aus Eichenholz, von 1,75 Meter Durchmesser und 0,63 Meter Höhe. Jede hat nur einen ganz einfachen Boden EB und CF; der gegenüberstehende Boden AG, wie HD, hat eine centrale Oeffnung KL von 0,6 Meter Durchmesser. Die beiden Tonnen sitzen auf einer gemeinschaftlichen eisernen Achse IO, welche in zwei, von zwei starken vertikalen Balken getragenen, kupfernen Lagern ruht.

Mittelst der zwei kupfernen Scheiben aa′ und bb′ ist die horizontale Achse IO mit dem vollen Boden EB und CF der Tonnen fest verbunden. Vier starke hölzerne Querleisten, wie AH, halten das ganze System unverrückbar fest. Jede Tonne hat eine Thüre von 0,35 Meter Breite und 0,60 Meter Länge, die durch vier kupferne Riegel geschlossen wird. Den ganzen Untertheil des Systems umgiebt ein großer Trog NM, der mit geneigten Kupferplatten bekleidet ist, und die durch Oeffnung der Thüren ausgeleerten Massen aufnimmt, um sie in untergestellte Fäßchen zu leiten.

Die Tonne AEGB dient zum Körnen, während die zweite CHFD zum Schleifen der Körner dient.

Die Körnungstonne, AEGB, ist außen mit 12 kleinen Zacken x, x, x besetzt, die während der Drehung einen kleinen hölzernen Hammer P aufheben und auf die Tonne schlagen lassen; er ist mit einem Seile an dem Troge N festgebunden. Durch dies Klopfen wird die Masse, die sich an den Wänden der Tonne festgesetzt hatte, wieder losgemacht. Etwas oberhalb der Achse mündet in die Körnungstonne ein Kupferrohr nu zum Besprengen der Masse. Es hat 4 Decimeter Länge und 2 Centim. im Durchmesser; seiner Länge nach ist es mit einer Reihe haarfeiner Löcher versehen; es communicirt vermittelst des gebogenen Kupferrohrs nms mit einer Druckpumpe. Diese Pumpe (Fig. 382) besteht aus dem

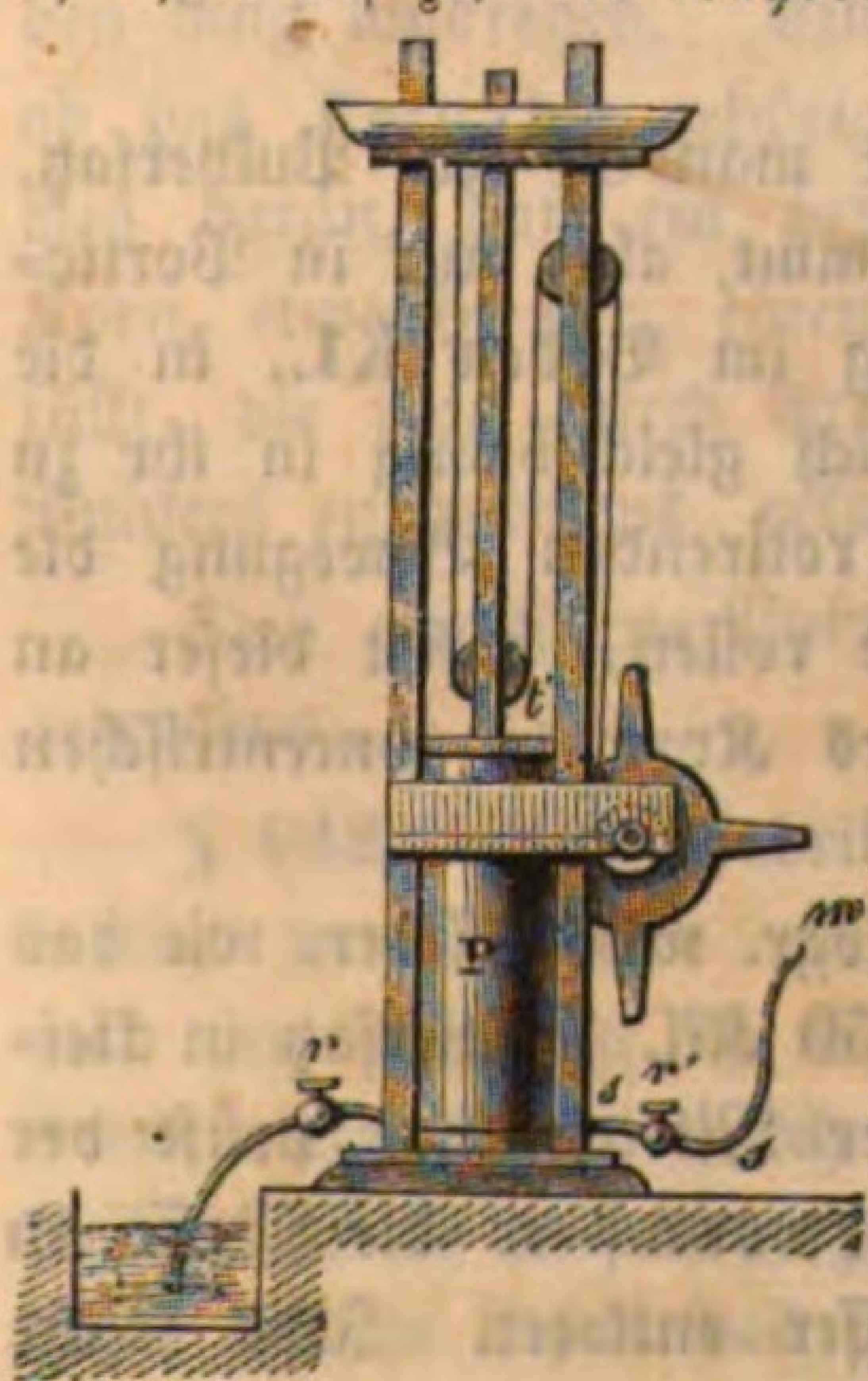


Fig. 382.

kupfernen Cylinder P, in dem sich ein genau passender Stempel aus demselben Metall bewegt; dieser ist mit seinem oberen Ende an dem Eisenstabe tt' befestigt, der sich zwischen zwei Holzstäben bewegt. Der Stempel steigt mittelst einer Kurbel und eines Seiles, welches über eine am Eisenstabe t' befestigte Rolle läuft. An seinem unteren Theile steht der Cylinder der Pumpe auf einer Seite mit einem Wasserbehälter, auf der anderen Seite mit dem Benetzungsrohr smnu in Verbindung. Zwei Hähne r und r' gestatten die Verbindung der Pumpe nach Belieben mit einem oder dem anderen Rohre herzustellen. Wenn man den Hahn r öffnet und den Stempel hebt, so füllt sich der untere Theil des Pumpenstiefels mit Wasser. Nach dem Schlusse dieses Hahns sinkt der Stempel im Cylinder herab und das Wasser wird aus dem Spritzrohr smnu hervorgepreßt.

Die Körnungstonne wird mit 100 Kilogr. schon gekörntem Pulver, dem sogenannten Kernpulver gefüllt, über dessen Entstehung gleich Näheres folgen wird. Während man die Tonne mit einer Geschwindigkeit von 10 Umdrehungen in der Minute in Bewegung setzt, wird die Masse zum ersten Male mit 5 Procent Wasser bespritzt. Dieses benetzt in Form eines sehr feinen Regens die stets erneuerte Oberfläche des Kernpulvers sehr gleichförmig.

Sobald dies geschehen ist, schüttet man 50 Kil. Pulversatz, so wie er aus den Mischungstonnen kommt, aber nur in Portionen von 1 Kilogr. durch die Oeffnung im Boden KL, in die Tonne, wobei man jede Portion ziemlich gleichförmig in ihr zu vertheilen sucht. Indem nun bei der rotirenden Bewegung die feuchten Kernkörner im trocknen Staube rollen, haftet dieser an ihrer Oberfläche, so daß dadurch jedes Korn in concentrischen Lagen wächst.

Nach dem Einbringen jener 50 Kilogr. wird wieder, wie das erste Mal, bespritzt und darauf wieder 50 Kil. Pulversatz in kleinen Portionen eingetragen. Nach einer Viertelstunde prüft der Arbeiter, ob aller Staub absorbirt ist, worauf er die Masse in die unter der Tonne aufgestellten Fässer entleert. Jede solche Operation dauert 35—40 Minuten.

§ 641. Das aus der Körnungstonne kommende Korn ist von verschiedener Größe und muß deshalb gesiebt werden.

Dazu dienen zwei lederne Siebe. Das Obersieb mit Löchern von 3,4 Millim. Durchmesser hält die zu dicken Körner und Stücke zurück; die hier durchgesiebten Körner gelangen auf das mit Löchern von 1,2 Millim. Durchmesser versehene Untersieb. Auf diesem bleibt das Korn von 1 — 2 — 3,4 Millim. zurück. Dies eignet sich zum Minenpulver und wird zur weiteren Behandlung zurückgesetzt. Die durch das Untersieb gegangenen Körner von weniger als 1,2 Millim. Durchmesser werden als Kern für die nächste Körnung aufgehoben. Beim Sieben einer jeden gekörnten Portion erhält man das Kernpulver in hinreichender Menge für die folgende Körnung. Bei der ersten Körnung kann man ein gewöhnliches eckiges Musketenpulver als Kern benutzen.

Die beim Sieben zurückgebliebenen zu dicken und unregelmäßigen Stücke werden nun mittelst des Läufers zerkleinert und als Kernpulver für die nächste Operation verwandt.

Das Minenpulver muß nun noch geschliffen werden, wodurch es sehr an Festigkeit gewinnt. Hierzu dient die zweite Tonne CHFD. Man läßt in ihr 200 Kilogr. gesiebtes Pulver 4 Stunden lang umdrehen. Eine direkte Probe muß dann entscheiden, ob das Korn die gehörige Festigkeit erlangt hat; man erkennt dies daran, daß ein bestimmtes Gewicht von dem geschliffenen Korn, etwa 60 Gr., einen Meßcylinder bis zu einer gewissen Höhe füllt, die man durch Erfahrung als der nöthigen Dichtigkeit des Pulvers entsprechend, erkannt hat.

Das geschliffene Pulver wird dann auf die gewöhnliche Weise getrocknet.

§ 642. Zur Fabrikation des rundkörnigen Militärpulvers befolgt man dasselbe eben angegebene Verfahren; doch nimmt man zur Mischung 75 Salpeter, 12,5 Schwefel und 12,5 Kohle. Ferner trennt man durch Sieben das Korn zwischen 1,2 und 2,1 Millim. Dicke von dem zwischen 1 und 1,2 Millim. dicken Korn; dieses feinere liefert das Musketenpulver, während jenes gröbere das Kanonenpulver giebt.

Die Pulverprobe.

§ 643. In den französischen Pulverfabriken wird das fertige Pulver einer Reihe von Versuchen unterworfen, um die physikalischen Eigenschaften und die Treibkraft jeder Pulversorte zu bestimmen.

Das Militärpulver muß folgenden Anforderungen entsprechen:

Das Korn muß eckig, hart, trocken und gleichförmig sein; es kann für Kanonenpulver zwischen 2,5 und 1,4 Millim. schwanken, für Musketenpulver zwischen 1,4 und 0,6 Millim. Es muß einem mäßigen Drucke widerstehen und keinen Staub zurücklassen, wenn man es aus der Hand gleiten läßt.

Die scheinbare Dichtigkeit des Pulvers wird mit einem besonderen Apparate, dem Gravimeter, bestimmt. Dieser ist ein Maßgefäß von genau 1 Cubikdecimeter Inhalt, was mittelst eines Klappentrichters gefüllt wird, aus dem das Pulver gleichförmig herausläuft. Das Gewicht eines nicht gehäuften Liters Pulver, was jenes Maß enthält, giebt die gravimetrische Dichtigkeit desselben. Für Militärpulver ist sie 0,82–0,83 Kil.

§ 644 Die Treibkraft des Pulvers wird sowohl mit dem Probemörser, als mit dem Flintenpendel bestimmt.

Der Probemörser ist ein gußeiserner Mörser (Fig 383), dessen Achse 45° gegen den Horizont geneigt ist. Er hat 191,2 Millim. inneren Durchmesser. Mittelst eines gebogenen Trichters füllt man in die Kammer a 92 Gr. Pulver. Darauf kommt eine Broncekugel von 189,5 Millim. im Durchmesser, die 29,4 Kil. wiegt. Die Kugel muß dann wenigstens 220 Meter weit geschossen werden, wenn das Pulver für annehmbar erklärt werden soll.

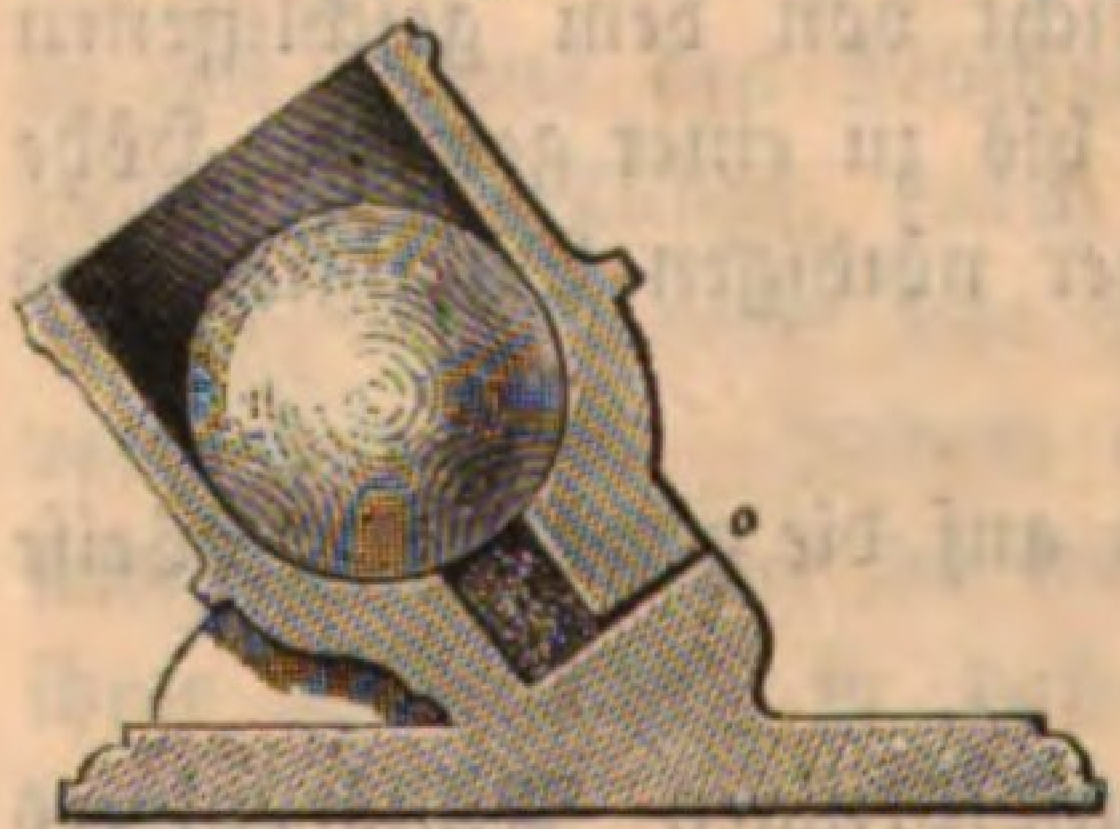


Fig 383.

§ 645. Das Flintenpendel (Fig. 384) besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem eigentlich sogenannten Flintenpendel AB und dem Recipienten, oder dem ballistischen Pendel, CD. Das Flintenpendel besteht aus einem Flintenlaufe ab gebildet,

der, an einem Eisenstabe befestigt, von dem eisernen Rahmen omn getragen wird. Dieser Rahmen hat an seinem oberen Ende zwei Schneiden, die eine horizontale Achse bilden und auf einem Lager

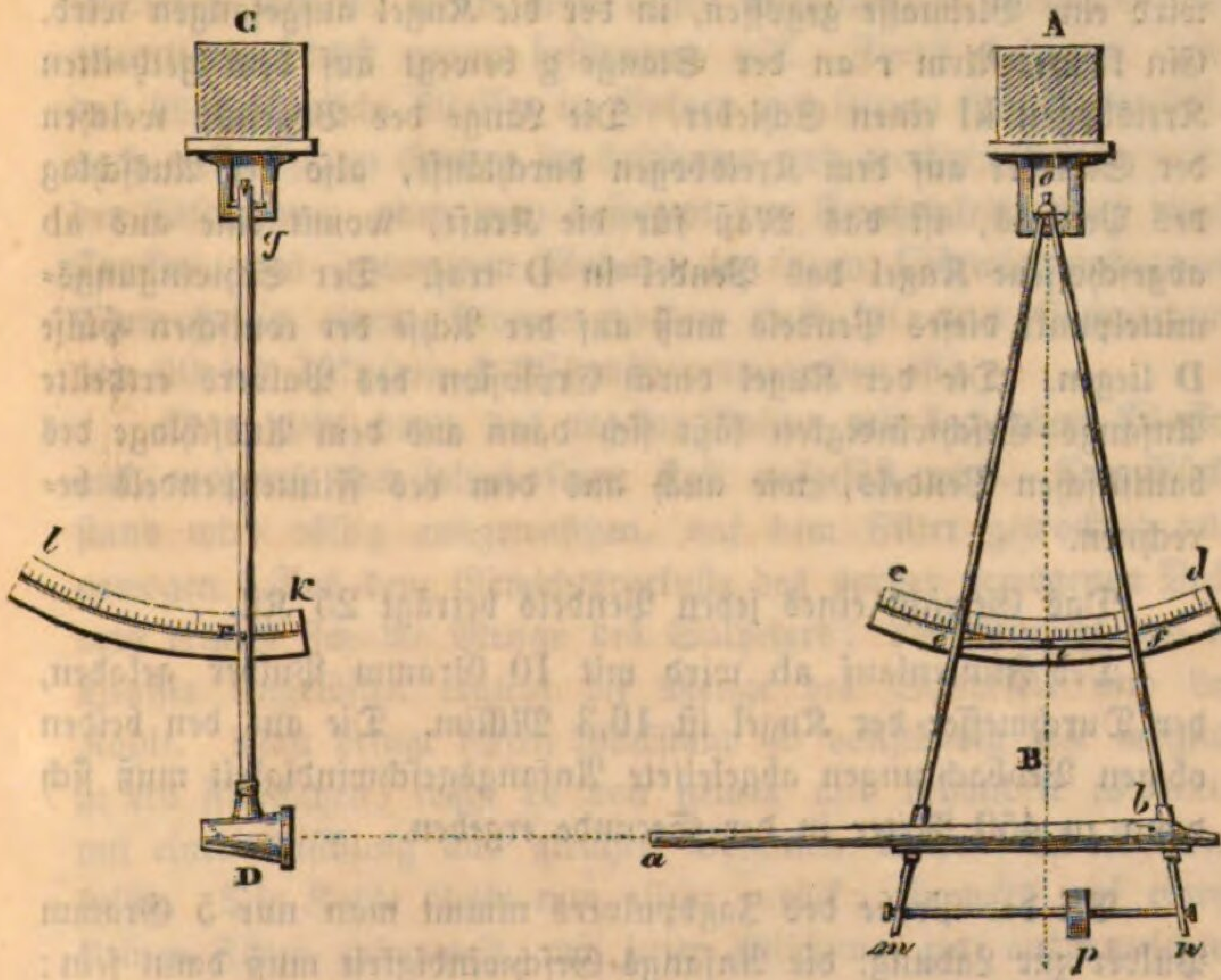


Fig. 384.

von Gußstahl spielen, so daß das ganze System ein frei schwebendes Pendel bildet. Unten befindet sich im Pendelrahmen eine Achse mn, auf der sich eine Bleimasse P verschieben läßt; diese horizontale Stange mn läßt sich in verschiedener Höhe aufstellen. Die Bleimasse wird nun in die Lage gebracht, wo der Oscillations-Mittelpunkt auf die Achse des Flintenlaufes und auf die durch den Schwerpunkt gelegte Vertikallinie zu liegen kommt. Das Flintenpendel trägt einen Stab i, der einen beweglichen Läufer auf dem getheilten Kreisbogen cd in Bewegung setzt. Dieser Läufer giebt also die Schwingungsgröße des Pendels an.

Das ballistische Pendel besteht aus der bronzenen conischen Hülse D, welche an dem eisernen Gestänge gh befestigt ist; dieses endigt oben in einer horizontalen Achse, die von zwei Schneiden

gebildet wird. Dieses System stellt also ein zweites Pendel dar, eben so beweglich, wie das erste. Die Aufhängungsachsen dieser Pendel müssen einander genau parallel sein. In die Hülse D wird eine Bleimasse gegossen, in der die Kugel aufgefangen wird. Ein kleiner Arm r an der Stange g bewegt auf dem getheilten Kreisbogen kl einen Schieber. Die Länge des Bogens, welchen der Schieber auf dem Kreisbogen durchläuft, also der Ausschlag des Pendels, ist das Maß für die Kraft, womit eine aus ab abgeschossene Kugel das Pendel in D traf. Der Schwingungsmittelpunkt dieses Pendels muß auf der Achse der conischen Hülse D liegen. Die der Kugel durch Explosion des Pulvers ertheilte Anfangs-Geschwindigkeit läßt sich dann aus dem Ausschlage des ballistischen Pendels, wie auch aus dem des Flintenpendels berechnen.

Das Gewicht eines jeden Pendels beträgt 25 Kil.

Der Flintenlauf ab wird mit 10 Gramm Pulver geladen, der Durchmesser der Kugel ist 16,3 Millim. Die aus den beiden obigen Beobachtungen abgeleitete Anfangsgeschwindigkeit muß sich dann zu 450 Meter in der Secunde ergeben.

Bei der Probe des Jagdpulvers nimmt man nur 5 Gramm Pulver zur Ladung, die Anfangs-Geschwindigkeit muß dann sein:

Bei gutem Jagdpulver . . .	330	Meter.
Bei bestem Jagdpulver . . .	350	„
Bei Königspulver	375	„

Ganz analog dem Flintenpendel, hat man in verschiedenen Pulverfabriken Frankreichs ein Kanonenpendel eingerichtet, mit dem man direkt die Anfangs-Geschwindigkeit der Stückkugeln bestimmt.

§ 646. Von Zeit zu Zeit muß das Militärpulver auch noch einigen anderen Versuchen unterworfen werden, um seine Härte, seine Fähigkeit, den Transport zu ertragen, seine mehr oder weniger große Veränderlichkeit durch die Feuchtigkeit der Luft zu bestimmen.

Analyse des Schießpulvers.

§ 647. Die Analyse des Pulvers ist eine langwierige und schwierige Arbeit, wenn man dessen Bestandtheile qualitativ und quantitativ höchst genau bestimmen will. Zuerst bestimmt man das hygroskopische Wasser im Pulver aus seinem Gewichtsverluste nach mehrtägigem Stehen im luftleeren und trocknen Raume unter der Luftpumpe; oder man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen des gewogenen Pulvers in einem Uförmig gebogenen Glasrohr in einem Strome trockner Luft bei einer Temperatur von 60 bis 70° (wie § 261 näher angegeben ist).

Man zieht dann das trockne Pulver mit kochendem Wasser aus, wodurch das salpetersaure Kali aufgelöst wird. Der Rückstand wird völlig ausgewaschen, auf dem Filter getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsverluste des vorher gewogenen Pulvers ergiebt sich die Menge des Salpeters; das Gewicht des in Wasser Ungelösten ergiebt die Menge des Schwefels und der Kohle. Man bringt diesen Rückstand so vollständig wie möglich in ein Fläschchen, wägt es von neuem und behandelt es darin mit einer Mischung aus gleichen Volumen Aether und Kohlensulfid. Die Kohle bleibt nun allein zurück; sie wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit jener Mischung gut ausgewaschen, getrocknet und wiederum gewogen. Die Gewichtsdifferenz giebt die Menge des Schwefels; letzteren kann man auch nach dem Verdunsten jener Lösung bei niedriger Temperatur direkt wägen. Die bei der Fabrikation des Pulvers angewandte Kohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält in Folge der unvollständigen Verkohlung stets eine beträchtliche Menge Wasserstoff und Sauerstoff. Da aber die Zusammensetzung der Kohle auf die Qualität des Pulvers von großem Einflusse ist, so ist es wichtig, ihre Bestandtheile genau zu kennen. Die Analyse dieser Kohle wird nach der Methode der gewöhnlichen organischen Elementar-Analyse (vergl. bei der Oxalsäure § 260) ausgeführt. Die Zusammensetzung einer sogenannten rothen (schwarzbraunen) Kohle, die zur Fabrikation des Jagdpulvers angewandt wird, ergab sich z. B. bei der Analyse folgender Maßen:

Kohlenstoff	71,42
Wasserstoff	4,85
Sauerstoff und Stickstoff	22,91
Asche	0.82
	100,00

§ 648. Der Gehalt des Pulvers an Schwefel läßt sich indessen auch direkt bestimmen. Man erhitzt 10 Gr. trocknes Pulver mit etwas Wasser und Salpetersäure zum Kochen, worauf man chlorsaures Kali in kleinen Portionen einträgt. Durch diesen Orydationsprozeß wird der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt die Lösung und fällt sie mit Chlorbaryum, worauf man klar absetzen läßt; nachdem die helle Lösung auf das Filter abgegossen ist, kocht man den Niederschlag etwas mit Chlorwasserstoff, um den etwa mit niedergefallenen salpetersauren Baryt auszuziehen (§ 536). Darauf wird der schwefelsaure Baryt auch auf jenes Filter gebracht, wohl ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen.

Auch kann man 10 Gr. trocknes Pulver mit seinem gleichen Gewichte von Salpeter und seinem 4—5fachen Gewichte von Chlornatrium mengen und in kleinen Portionen in einen erhitzten Platintiegel eintragen. Die Verbrennung geht ruhig von Statten, ohne daß von der Masse etwas fortgeschleudert würde. Man löst die geschmolzene Salzmasse in Wasser, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dann mit Chlorbaryum.

Es ist auch vorgeschlagen, den Schwefel aus seinem Gemenge mit Kohle durch eine Lösung von Natriummonosulfuret oder auch von schwefligsaurem Natron auszuziehen; dies Verfahren ist aber nicht brauchbar, weil jene alkalischen Lösungen die Kohle stark angreifen, die an sie eine besondere Säure, Ulminsäure, abtritt.

§ 649. Oft wünscht man nur den Gehalt des Pulvers an Salpeter zu wissen, den man sehr einfach in folgender Weise bestimmen kann: Man zieht 50 Gr. Pulver mit 200 Gr. heißem Wasser aus und filtrirt die Lösung in einen Cylinder, der bis zu einem bestimmten Striche 500 Cub. Centim. faßt. Der Rück-

stand auf dem Filter wird dann so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis die Lösung im Cylinder 500 Cub. Centim. beträgt. Man kühlt die Lösung auf 15° ab, füllt so viel Wasser nach, als zur Ergänzung des Volums nach der durch die Abkühlung erfolgten Zusammenziehung nöthig ist, mischt die Lösung genau und taucht dann ein Aräometer in dieselbe, welches mit einer besonderen Skale versehen ist, an der man den Gehalt des Pulvers an Salpeter gleich nach Procenten ablesen kann. Diese Methode gestattet den Salpeter-Gehalt des Pulvers leicht bis auf ein halbes Procent zu bestimmen.

Kalk und Mörtel.

Baumaterialien.

§ 650. Die Baumaterialien lassen sich in natürliche und in künstliche unterscheiden. Nur die ersteren sollen hier betrachtet werden, die letzteren werden bei den aus Thon gebrannten Gegenständen vorkommen.

Im Allgemeinen leitet bei der Wahl von Bausteinen in jeder Gegend ihr Preis und ihr Vermögen, den zerstörenden Einwirkungen des Stoßes und der Reibung, des Regens und des Frostes zu widerstehen; oft müssen sie aber auch eine gewisse Leichtigkeit besitzen, sich leicht bearbeiten lassen und den Mörtel gut binden. Je nach den örtlichen Verhältnissen muß der Baustein noch besonderen Anforderungen entsprechen; so darf zur Aufführung von Mauern an der Seeküste nur ein solcher Stein gewählt werden, der der zerstörenden Wirkung des Meerwassers widerstehen kann, zu Grundmauerungen von Gebäuden in feuchtem Boden darf der Baustein nicht zur Salpeterbildung Veranlassung geben.

Ihrer chemischen Natur nach zerfallen die Bausteine in drei Klassen:

1. Steine, die aus kieselsauren Alkalien und Erden bestehen; von großer Härte und Festigkeit. Dahin gehören: Granit, Porphyr, gewisse Trachyte und Basalte. Diese werden, weil sie sich sehr schwer behauen lassen, nur seltener im behauenen Zustande verwandt, meistens nur für besondere Bauten, die eine sehr große Dauerhaftigkeit haben sollen, wie Trottoirs, Deiche am Seestrande u. s. w. Sie binden den Mörtel sehr schlecht. Da sie sich schön poliren lassen und oft hübsche Farben zeigen, so bedient man sich derselben oft zu größeren Kunstwerken, wie zu Säulen, Obelisken, zu Sockeln von Statuen.

Mehrere vulkanische Steine sind wegen ihrer Leichtigkeit bei großer Festigkeit sehr geschätzte Bausteine. So liefern gewisse Bimsteine und vulkanische Schlacken ein sehr leichtes vortreffliches Material zur Construction von Gewölben.

2. Quarzgesteine, die sich in allen geologischen Formationen finden, liefern auch oft gutes Material. Die Sandsteine sind hier von der größten Wichtigkeit. Die Grauwacke, der alte rothe Sandstein und der bunte Sandstein liefern sehr schöne Bausteine.

In der Umgegend von Paris finden sich in der Tertiärformation die unter dem Namen der Mühlsteine bekannten Quarzgesteine, die, obgleich sehr porös und leicht, dennoch sehr fest sind, so daß sie häufig zu Grundmauerungen benutzt werden, wo sie zugleich die Feuchtigkeit kräftig abhalten und in ihrer Masse keine Salpeterbildung zulassen.

3. Die Kalksteine liefern sehr schöne Bausteine. Der weiße Marmor, so wie mehrere farbige oder geaderte Kalksteine der Uebergangsformation werden zu Schmucksachen und Kunstwerken benutzt.

Die schönsten Steine zum Behauen bieten die Kalksteine der Juraformation und der Tertiärformation; sie sind entweder dicht oder mehr oder weniger grobkörnig. Die dichten Kalksteine sind sehr hart und dauerhaft, nicht geneigt zur Salpeterbildung und einer schönen Politur fähig.

Der gewöhnliche Baustein von Paris ist ein Conchylienkalk der Tertiärformation, der sogenannte Grobkalk.

Auch die Kreideformation liefert einige sehr gute Bausteine. So wird z. B. im Inneren von Frankreich die Tuffkreide der Touraine sehr allgemein angewandt.

Der berühmte Travertin aus der Umgegend von Rom, der zu den meisten Denkmälern benutzt ist, ist ein Süßwasserkalk der Tertiärformation.

Die dichten Kalksteine lassen sich gleich benutzen, so wie sie aus dem Steinbruch kommen; manche andere mehr poröse Kalksteine sind, während sie gebrochen werden, bisweilen so wenig hart, daß sie sich leicht zerreiben lassen und erlangen erst nach längerem Liegen, nach Monaten oder selbst erst nach Jahren ihre volle Festigkeit.

Werden manche poröse Steine zu bald, nachdem sie gebrochen wurden, verbaut, so tritt leicht im Winter der Uebelstand ein, daß das in ihnen enthaltene Wasser während des Winters gefriert und dabei zahlreiche kleine Sprünge verursacht, die selbst so zunehmen können, daß der Kalkstein ganz zerreiblich wird. Einige sehr feinporige Kalksteine behalten diese üble Eigenschaften stets bei und müssen deshalb als Bausteine wohl vermieden werden. Diese zerfrierenden Steine erkennt man leicht auf folgende Art: Man hängt ein Stück Kalkstein an einem Faden in eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, die eine gewisse Concentration besitzt. Nach einigen Stunden wird der Stein ein paar Tage in freier Luft aufgehängt; ist der Stein ein zerfrierender, so sieht man, wie sich in Folge der Krystallisation und Volumvermehrung des schwefelsauren Natron Stücke vom Steine ablösen. Die Salzlösung darf aber nicht gesättigt sein, denn eine solche würde auch die besten Steine in Folge der Krystallisation auflockern.

Wenn man geschichtete Gesteine als Bausteine benutzt, so werden dieselben bei Bauten wo möglich so gelegt, daß ihre ursprüngliche Schichtungsebene horizontal zu liegen kommt, weil sie einem Drucke, der senkrecht auf jene Ebene wirkt, viel besser widerstehen, als wenn er parallel dieser Ebene auf sie wirkt.

§ 651. Je nachdem die zum Bauen angewandten Steine mit mehr oder weniger ebenen Flächen genauer oder ungenauer an einander schließen, bedarf man zur Ausfüllung der Lücken einer

anfangs weichen, doch bald erhärtenden Zwischenlage, eines Mörtels. Bei glatt behauenen und eben geformten Steinen braucht diese Zwischenlage nicht bedeutend zu sein und es ist dann nicht von sehr großer Wichtigkeit, daß der Mörtel eine ganz besondere Festigkeit erlangt; wo aber größere Massen des Mörtels erforderlich sind, um zwischen rauhen oder selbst unregelmäßig geformten Bausteinen größere Lücken auszufüllen und die einzelnen Steine mit einander fest zu verbinden, da muß der angewandte Mörtel nach einiger Zeit hinlänglich fest und haftend sein, so daß er sich nicht ablöst, nur schwer zerreiben läßt und vom Wasser nicht weggespült wird.

Man unterscheidet deshalb je nach der besonderen Verwendung drei Arten von Mörtel:

1. Gewöhnlicher Mörtel, mit nicht hydraulischem Kalk.
2. Gewöhnlicher hydraulischer Mörtel.
3. Cämente oder hydraulische Mörtel für besondere Bauten.

Gewöhnlicher Mörtel mit fettem Kalk oder Luftmörtel.

§ 652. Wenn man einen Teig aus Kalk und Wasser an der Luft trocknen läßt, so bleibt eine zerreibliche und zersprungene Masse von Kalkhydrat zurück. Bringt man aber eine dünne Lage jenes Teiges zwischen zwei gut schließende und poröse Steine, so wird der größte Theil des Wassers im Teig von den Steinen eingesogen und die dünne Schicht Kalkhydrat wird fest und haftend. Dabei darf aber das Wasser des Teigs nicht zu rasch von den Steinen verschluckt werden, weil sonst kein fester und stark haftender Rückstand bleibt, aus diesem Grunde benetzt man den Stein, bevor der Kalkbrei aufgetragen wird. Der Kalk haftet da, wo er mit dem Stein in Berührung ist, viel besser, als in seiner eignen Masse; diese muß deshalb entweder nur sehr dünn sein,

oder man mengt den gelöschten Kalk mit seinem 2—3fachen Gewichte von Quarzsand oder mit irgend einem zerriebenen Steine und mengt dann das Ganze mit Wasser an. Jedes Sandkörnchen ist so von einer fest an ihm haftenden Kalkhülle umgeben, und die nahe bei einander liegenden Quarzkörner vervielfältigen die Berührungsfläche zwischen Kalk und Stein und damit die folgende Festigkeit des Mörtels sehr bedeutend. Der Zusatz von Quarzsand bietet aber auch noch einen anderen Vortheil dar; indem er hindert, daß sich die Masse beim Austrocknen zu stark zusammenzieht und in Folge davon rissig und zerreiblich wird. Das Festwerden des Mörtels beruht nicht blos auf der Verdunstung des Wassers, sondern auch auf der Bildung von kohlensaurem Kalk; an der Luft findet diese Umwandlung vollständig statt, während sich die innere Masse zuerst in eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk verwandelt, die eine ganz bedeutende Härte erlangt (§ 551) und erst nach langen Zeiträumen in kohlensauren Kalk übergeht. Im Inneren dicker Mauern besteht das Kalkhydrat noch nach vielen Jahren. Uebrigens ist es nicht zweckmäßig, den Kalkmörtel im Inneren von Bauten anzuwenden, wo der Mörtel nicht wohl trocknen kann.

Man kann leicht erkennen, daß zwischen dem Kalk und dem Quarzsande keine chemische Einwirkung stattfindet; löst man nämlich den festgewordenen Mörtel in einer Säure auf, so scheidet sich keine gelatinöse Kieselsäure ab, was doch stattfinden würde, wenn die Kieselsäure des Sandes sich theilweise mit dem Kalk zu einem kieselsauren Salze verbunden hätte.

Die Qualität des Mörtels hängt wesentlich ab von der Art seiner Zubereitung, von der Menge des zugesetzten Sandes und des Wassers, womit der Kalk angemengt wurde und noch von der mehr oder weniger vollkommenen Mengung des Ganzen. Rauhkörniger Sand ist dem glattkörnigen vorzuziehen. Jedenfalls ist ein langsames Festwerden des Mörtels vortheilhaft; man bemerkt deshalb oft, daß der im heißen Sommer vermauerte Mörtel nicht so fest wird, wie der im Herbst angewandte.

Der gewöhnliche Kalkmörtel bedarf schon an trocknen Orten ziemlich lange Zeit, um fest zu werden; schwierig erfolgt dies an

feuchten Orten, im Wasser erhärtet er aber gar nicht. Man nennt ihn darum Luftmörtel. Für Mauerungen, die an feuchten Orten oder auch unter Wasser aufgeführt werden sollen, bedient man sich deshalb besonderer Arten von Mörtel, die nicht in Folge einer Austrocknung, sondern in Folge einer besondern chemischen Einwirkung erhärten. Man nennt diesen Mörtel hydraulischen Mörtel oder Wassermörtel.

Hydraulischer Kalk und Cämente.

§ 653. Wir sahen oben (§ 553), daß der reine kohlensaure Kalk, so wie der, welcher nur wenige Procente fremde Beimengungen enthält, nach dem Brennen den sogenannten fetten Kalk liefert, der sich beim Mengen mit Wasser stark erhitzt und aufgeht, indem sein scheinbares Volum 3—4mal größer wird. Wenn aber die Menge der fremden Beimengungen im Kalkstein zu einem bedeutenderen Verhältnisse anwächst, so zeigt der daraus gebrannte Kalk andere Eigenschaften. Bestehen die Beimengungen in Eisenoxyd, Manganoxyd oder Quarzsand, so erhält man aus dem Kalkstein einen mageren Kalk, der, mit Wasser angemacht, nur wenig aufgeht und keinen bindenden Teig liefert. An der Luft erhärtet dies Gemenge zwar mit der Zeit, aber im Wasser zergeht es. Besteht die fremde Beimengung im Kalksteine aus Thon oder aus Kieselsäure, deren Menge nicht über 10—15% beträgt, die sich aber darin sehr fein vertheilt befinden muß, so erhält man aus solchem Kalkstein ebenfalls einen mageren Kalk, der sich aber dadurch auszeichnet, daß er, falls er nicht zu heftig gebrannt ist, unter Wasser erhärtet. Man nennt ihn deshalb hydraulischen Kalk. Das Erhärten des mit Wasser angemachten hydraulischen Kalks unter Wasser beruht auf einer chemischen Verbindung des Kalks mit der Kieselsäure des Thons oder mit der beigemengten freien Kieselsäure. Folgende Versuche zeigen leicht die Wirkungsweise bei diesem Vorgange:

Wenn man Thon, der bei 300—400° getrocknet ist, in einer verschlossenen Flasche einige Zeit mit Kalkwasser stehen läßt, so

zeigt sich, daß der Kalk nach und nach vollständig durch den Thon aus der Lösung gefällt wird, so daß das Wasser geröthetes Lakmus nicht mehr bläut. Dieselbe Wirkung, aber weniger kräftig, zeigt gelatinöse Kieselsäure in Berührung mit Kalkwasser. Auch das gelatinöse Thonerdehydrat fällt etwas Kalk aus der Lösung, während Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd unter gleichen Verhältnissen keine Einwirkung zeigen. Eben so wenig zeigt die Kieselsäure in Form von Quarzsand irgend eine Wirkung. Thonerde, Kieselsäure und vorzüglich Thon vermögen also den Kalk aus seiner Auflösung in Wasser in Form einer unlöslichen Verbindung zu fällen.

Wenn man gelatinöse Kieselsäure zu einem mehligen Pulver trocknen läßt, sie darauf mit Kalk und Wasser innig mengt und so einige Zeit stehen läßt, so verbindet sich ein Theil des Kalks mit der Kieselsäure, denn Wasser löst jetzt nicht mehr allen Kalk auf und behandelt man die Masse mit einer Säure, so scheidet sich ein Theil der Kieselsäure gelatinös ab, woraus sich ergiebt, daß sie sich mit dem Kalk verbunden hatte.

Wenn endlich ein sehr inniges Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon mäßig stark erhitzt wird, so erhält man eine Masse, die unter Wasser nach einiger Zeit erhärtet. Der Kalk ist darin großentheils mit dem Thon (kieselsaure Thonerde oder Thonerdesilicat) verbunden, denn Wasser löst den Kalk nur theilweise auf und bei der Auflösung der Masse in einer schwachen Säure bleibt gelatinöse Kieselsäure zurück. Der Thon, der ursprünglich von schwachen Säuren nicht angegriffen wird, ist also durch das Erhitzen in Berührung mit dem kohlensauren Kalk zersetzbar durch schwache Säuren geworden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß das Festwerden des hydraulischen Kalks unter Wasser auf einer Verbindung beruht, die zwischen dem Kalkhydrat und der kieselsauren Thonerde stattfindet; dadurch wird eine neue Aneinanderlagerung der Substanz veranlaßt und der Kalk gleichzeitig in einen in Wasser unlöslichen Zustand übergeführt.

§ 654. Der Mergelkalk ist ein natürlich vorkommendes inniges Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon, was durch

Brennen hydraulischen Kalk oder Wassermörtel liefert. Wie die Erfahrung gezeigt hat, muß der Thongehalt wenigstens 10—12% betragen. Der daraus erhaltene Kalk erhärtet, wenn er mit Wasser angemacht ist, an feuchten Orten oder unter Wasser in etwa 20 Tagen; bei einem Thongehalte von 20—25% sind dazu 2—3 Tage erforderlich; bei 25—30% Thon erfolgt dies schon nach ein paar Stunden; Kalk von dieser letzteren Art nennt man römisches Cäment oder Cämentkalk.

Die Beschaffenheit des Thons ist von großem Einfluß auf die Güte des Mörtels; seine feine Zertheilung im Kalk und eine schwache Verbindung zwischen der Kieselsäure und Thonerde sind nothwendige Bedingungen. Man erkennt eine besondere Güte des Thons leicht daran, daß ihm durch Kalilauge ein Theil seiner Kieselsäure entzogen wird.

Der erste römische Cäment wurde in London aus Kalkgeschieben aus dem Bette der Themse bereitet; ganz ähnliche Geschiebe hat man später an der Seeküste bei Boulogne gefunden. Seither hat man in Burgund, bei Pouilly und Vassy mächtige Lager eines Kalksteins, der Juraformation angehörend, entdeckt, die durch mäßiges Brennen vortreffliches Cäment liefern. In allen Ländern, wo die Juraformation sehr entwickeit ist, giebt die chemische Analyse der verschiedenen Kalkschichten bald ein Material zu erkennen, was zur Fabrikation von hydraulischem Kalk geeignet ist.

Es folgen hier die Analysen einiger zur Darstellung von hydraulischem Kalk und von Cäment benutzter Kalksteine:

Kalksteine zu mäßig hydraulischem Mörtel.

	Von Macon.	Von St. Germain (Ain).	Von Bigna.
Kohlensaurer Kalk	89,2	85,8	83,0
Kohlensaure Magnesia ..	3,0	0,4	2,0
Kohlensaures Eisenoxydul	"	6,2	"
Thon oder Kieselsäure ...	7,8	7,6	15,0
	100,0	100,0	100,0

Kalksteine zu sehr hydraulischem Mörtel.

	Von Metz.	Von Senonches.	Von Lezoux (Puy-de-Dome)
Kohlensaurer Kalk	77,3	80,0	72,5
Kohlensaure Magnesia ..	3,0	1,5	4,5
Kohlensaures Eisenoxydul .	3,0	"	"
Kohlens. Manganoxydul .	1,5	"	"
Thon oder Kieselsäure. . .	15,2	18,5	23,0
	100,0	100,0	100,0

Der Kalkstein von Senonches enthält nur sehr fein zertheilte Kieselsäure.

Kalksteine zum Cäment.

	Von Boulogne-sur-Mer.	Von London.	Von Pouilly (Cote d'Or).	Von Argenteuil bei Paris.
Kohlensaurer Kalk	63,6	65,7	57,2	63,0
Kohlensaure Magnesia ..	"	0,5	3,6	4,0
Kohlensaures Eisenoxydul	6,0	6,0	6,6	"
Kohlens. Manganoxydul .	"	1,9	"	"
Thon	23,8	24,6	25,2	27,0
Wasser	6,6	1,3	7,4	6 0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Wenn der Kalkstein mehr als 30% Thon enthält, so liefert er gebrannt kein Cäment mehr; die Masse giebt dann mit Wasser keinen bindenden Teig.

Auf das Brennen des hydraulischen Kalks, und vorzüglich auf das des Cämentkalks muß die größte Sorgfalt verwandt werden. Stieg die Temperatur dabei zu hoch, so wird die Masse dicht, in Folge der zu innigen Verbindung des Kalks mit der kieselsauren Thonerde, wo dann beim Anmengen mit Wasser keine neue Einwirkung und Verbindung mehr stattfindet. Die Hitze muß nur eben so stark sein, daß der Kalk seine Kohlensäure größtentheils und daß der Thon sein Wasser verliert.

§ 655. Die fein zertheilte Kieselsäure und der Thon sind nicht die einzigen Stoffe, die mit Kalk gemengt, hydraulischen Kalk liefern; auch manche Magnesia enthaltende Kalksteine, wie gewisse Dolomite, liefern gebrannt hydraulischen Kalk, doch von geringerer Güte. Ein solcher Kalk verdankt seine hydraulischen Eigenschaften offenbar einer Verbindung von Kalkhydrat mit Magnesiahydrat. Man hat sogar gefunden, daß ein inniges Gemenge von Aetzkalk mit kohlensaurem Kalk schwach hydraulische Eigenschaften zeigt, was man oft bei den im Kalkofen nur schwach gebrannten Stücken von Kalkstein wahrnehmen kann. In diesem Falle muß eine zwischen dem Kalkhydrat und dem kohlensauren Kalk bei Wasserzusatz stattfindende Verbindung die hydraulische Eigenschaft des Mörtels begründen. (Vergl. § 551.)

Das Cäment und vorzüglich der hydraulische Kalk wird oft mit Quarzsand gemengt, um die Härte und das Volum des Mörtels zu vergrößern.

§ 656. Man bereitet künstlich hydraulischen Kalk durch Brennen inniger Gemenge von Kalk und Thon. In Paris wird ein solcher künstlicher hydraulischer Kalk in folgender Weise dargestellt (weil der aus natürlichem Mergelkalk gewonnene durch den Transport zu theuer kommt): Man läßt 4 Th. Kreide von Meudon und 1 Th. Thon von ebendaher in Wasser zergehen; das Gemenge wird unter vertikalen Walzen in einem kreisrunden Troge gemahlen. Die hinlänglich abgetrocknete Masse wird dann in Ziegel geformt und lufttrocken bei mäßiger Hitze gebrannt.

Hydraulischer Mörtel mit fettem Kalk dargestellt.

§ 657. Auch durch Mischung von fettem Kalk mit gebranntem Thon oder mit gewissen porösen Gesteinen, die eine ähnliche Zusammensetzung zeigen, wie gebrannter Thon, bereitet man hydraulischen Kalk. Bei Puzzuolo in der Nähe von Neapel kommt ein poröses Gestein vulkanischen Ursprungs vor, was in hohem Grade dazu geeignet ist, mit fettem Kalk hydraulischen Mörtel zu bilden. Diese sogenannte Puzzuolana wurde früher zu jener

Verwendung weit versandt, bis man mehrere Ablagerungen ähnlichen Gesteins kennen lernte. Die meisten Arten von vulkanischem Tuff besitzen ganz ähnliche Eigenschaften, wie z. B. in der Auvergne, im Rheinthal bei Brohl. Aber auch fast aller nicht zu stark gebrannte Thon kann die Puzzuolana ersetzen; so erhält man aus gestampften Mauer- und Ziegelsteinen oder gemeinem Töpfergut eine ausgezeichnete künstliche Puzzuolana.

Der chemische Prozeß, in Folge dessen ein Gemenge von fettem Kalk und Puzzuolana hydraulische Eigenschaften erlangt, ergiebt sich aus folgendem Versuche: Läßt man einen gewöhnlichen Ziegelstein einige Zeit in Kalkwasser liegen, so wird er an seiner Oberfläche ganz weiß, indem er sich mit einer Haut von Aetzkalk überzieht, die Wasser nicht wieder aufzulösen vermag. Läßt man Puzzuolana feingepulvert einige Tage mit Kalkwasser in einer wohl verschlossenen Flasche stehen, so wird der Kalk allmählig völlig aus der Lösung absorbirt, so daß das Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Das Festwerden des mit Puzzuolana gemischten fetten Kalks beruht demnach nur auf dem Vermögen jener Substanz, das Kalkhydrat so fest auf sich niederzuschlagen, daß es von Wasser nicht wieder aufgelöst wird.

Der aus fettem Kalk und Puzzuolana bereitete Mörtel erlangt mit der Zeit eine ganz besondere Härte, wie dies die Ueberreste altrömischer Bauten zeigen, bei denen solche Mörtel ganz ausschließlich angewandt wurden. Dieser Mörtel wird endlich viel fester und härter als der Stein selbst; denn auch da wo der Stein abgenutzt ist, steht der Mörtel oft noch einige Centimeter frei hervor.

Grundmörtel.

§ 658. In feuchten Gegenden ist man oft genöthigt, einen künstlichen wasserdichten Grund zu bilden, um darauf die Grundmauerungen für Gebäude aufzuführen. Zu diesem Grundmörtel wird **1** Vol. hydraulischer Mörtel mit 2—3 Vol. gröblich zerschlagener eckiger Steine gemengt. Auf einer damit hergestellten ebenen und horizontalen Oberfläche läßt sich dann mit den Werk-

steinen leicht die Mauerung ausführen. Nach einigen Tagen ist der Grundmörtel erhärtet und dann für Feuchtigkeit ganz undurchdringlich.

§ 659. Es wurde schon erwähnt, daß man aus der chemischen Zusammensetzung des Kalksteins meistens auf die Beschaffenheit des durch Brennen daraus erhaltenen Kalks schließen kann. Bei der Analyse der Kalksteine hat man vorzüglich auf den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd, Thon und auf das vom Thon und von den Metalloxyden chemisch gebundene Wasser zu achten.

Man glüht zuerst 10 Gr. Kalkstein in kleinen Stücken bei starker Weißglühhitze in einem Platintiegel. Der Gewichtsverlust p giebt die Menge der Kohlensäure und des Wassers. Man löst dann wiederum 10 Gr. gepulverten Kalkstein in schwacher Salzsäure auf, wobei der Thon nebst dem Quarzsande zurückbleibt. Dieser abfiltrirte und mit etwas kochendem Wasser ausgewaschene Rückstand wird geglüht und gewogen. Die Menge des wasserfreien Thons und des Quarzes sei also p'. Schon das Ansehn und das Anfühlen geben leicht zu erkennen, ob jener Rückstand nur aus Thon besteht, oder ob Quarzsand dabei ist. Letzterer läßt sich durch Schlämmen leicht vom Thon trennen und getrennt wägen. Die salzsaure Lösung wird mit dem Auswaschwasser verdunstet, um die überflüssige Säure zu entfernen; den Rückstand nimmt man in Wasser auf und gießt die Lösung in eine verschließbare Flasche von 2 Liter Inhalt, die dann mit gesättigtem völlig klarem Kalkwasser vollgefüllt wird. Man schüttelt gut um und läßt das Ganze ruhig stehen. Die Oxyde von Eisen und Mangan nebst der Magnesia werden dadurch gefällt. Nachdem sich die Flüssigkeit klar abgesetzt hat, überzeugt man sich zuerst, ob die alkalische Reaktion der überstehenden Flüssigkeit beweist, daß Kalk im Ueberschuß vorhanden war, darauf wird die helle Lösung mit einem Heber vorsichtig abgezogen, und der Rest möglichst rasch filtrirt; der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Gewöhnlich begnügt man sich damit, das Gesammtgewicht p'' des Niederschlages zu bestimmen und nach seiner Farbe zu entscheiden, ob er hauptsächlich aus Eisenoxyd oder aus Magnesia

besteht. Für technische Zwecke ist das genügend. Die Menge des Kalks muß sich endlich aus dem Verluste $= (10 - p - p' - p'')$ ergeben. Man berechnet, wie viel Kohlensäure mit jener Menge von Kalk verbunden war; ihr Gewicht sei q; ebenso berechnet man die Menge der q' der mit dem Gewichte p'' von Magnesia verbunden gewesenen Kohlensäure; die Gesammtmenge der Kohlensäure im Kalksteine ist also $(q + q')$; und die Menge des mit dem Thon verbundenen Hydratwassers ist $p - (q + q')$.

Soll der mit Kalkwasser erhaltene Niederschlag genauer untersucht werden, so löst man denselben wieder in Chlorwasserstoffsäure und setzt dann etwas überschüssiges Ammoniak hinzu. Das hiebei gebildete Chlorammonium ist hinreichend, um die Fällung der Magnesia und des Manganoxyduls zu verhindern; nur Eisenoxyd und, falls so starke Säure zur Auflösung angewandt wurde, daß auch der Thon angegriffen wurde, etwas Thonerde fallen nieder. Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man auf dem Filter noch feucht in ein paar Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Diese Auflösung wird mit überschüssigem Aetzkali versetzt, wodurch das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber gelöst bleibt. Das Eisenoxyd muß mit siedendem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden. Die alkalische Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und dann heiß mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Schwefelammonium die Thonerde gefällt. Um die Magnesia von dem Manganoxydul zu trennen, die beide in der mit Ammoniak gefällten Lösung vorhanden sind, setzt man zu dieser etwas Schwefelammonium. Die vom gefällten Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird.

§ 660. Will man den Kalk nicht aus dem Verluste, sondern direct bestimmen, so fällt man die vom ungelösten Thon und Sand abfiltrirte Lösung direct mit Ammoniak. Man läßt den Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde in einer verschlossenen Flasche absetzen. Die theils klar abgegossene, theils abfiltrirte Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt; der oxalsaure Kalk wird abfiltrirt und ganz schwach geglüht als kohlensaurer Kalk gewogen. Manganoxyd und Magnesia werden wie vorher getrennt.

Kitte verschiedener Art.

§ 661. Wir wollen hier die Darstellung der gebräuchlichsten Arten von Kitt angeben, die in chemischen Laboratorien und bei Bauten benutzt werden.

Bei Bauten wird hauptsächlich das Erdpech oder der Asphalt als Kitt für Trottoirs, Terrassen und dgl, verwandt. Man mengt den natürlichen oder künstlich gewonnenen geschmolzenen Asphalt mit Sand und gießt das innige Gemenge in glatte Platten aus; nach einigen Stunden hat die Masse schon hinlängliche Festigkeit erlangt. Der Zusatz von Sand macht die Platten weniger spöde und hauptsächlich dauerhafter.

Um Steine zu kitten, bedient man sich eines Kittes aus 8—10 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Bleiglätte, was mit Leinöl angemacht wird. Die zu verbindenden Flächen des Steins müssen vorher benetzt werden, damit sie das Oel nicht zu schnell absorbiren. Dieser sogenannte Dhil-Kitt wird nach einigen Tagen steinhart und wasserdicht.

Einen ähnlichen sehr hart und wasserdicht werdenden Kitt erhält man aus 10 Th. Sand und 1 Th. Kalk (oder 4—5 Th. Kreide) mit Leinölfirniß angemengt.

Zum Kitten der Steine, vorzüglich des Marmors, bedient man sich oft eines Gemenges von gebranntem Kalk mit Eiweiß (oder statt dessen mit weichem Käse).

Um gußeiserne Röhren dicht schließend mit einander zu verbinden, legt man gewöhnlich Bleiplatten zwischen ihre Ränder und schraubt sie dann fest auf einander. Bisweilen verbindet man sie aber auch mittelst eines fest haftenden und erhärtenden Kittes, der aus 50 Theile Eisenfeile (am besten von Gußeisen), 1 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel mit etwas Wasser bereitet wird. Man setzt dem pulverigen Gemenge das Wasser erst in dem Augenblicke, wo man kitten will, hinzu. Nach Verlauf einiger Zeit hat die Einwirkung stattgefunden; indem sich die Eisenfeile an der Oberfläche mit dem Schwefel und mit dem Chlor des Salmiaks verbindet, erhärtet die ganze Masse.

Um Maschinentheile mit einander zu verbinden, bedient man

sich eines Kittes aus Mennige und Leinölfirniß; er wird nach einiger Zeit sehr hart. Sind die zu verkittenden Zwischenräume groß, so stopft man Werg in sie hinein, was mit diesem Kitt bestrichen ist.

Der Glaserkitt ist ein Gemenge aus kohlensaurem Bleioxyd, oder Bleiweiß, mit einem trocknenden Oele, z. B. Leinölfirniß.

Um bei chemischen Arbeiten die Fugen der Apparate luftdicht zu machen, bedient man sich am besten des Firniß der Pumpenmacher, welcher aus Harz, Talg und Colcothar besteht. Oft setzt man noch Ziegelmehl hinzu. Der Kitt muß heiß aufgetragen werden; durch eine passende Menge von Talg und Wachs macht man ihn beliebig leicht schmelzbar. Auch gewöhnliches Sigellack kann hier dienen, vorzüglich um Korke luftdicht zu machen; da es aber meistens zu spröde ist, so schmilzt man es lieber vorher mit etwas Talg und Wachs zusammen.

Gewöhnlich bedient man sich, um die Körke von Apparaten zu bestreichen, eines Gemenges aus Mandelmehl und Stärkekleister.

In chemischen Fabriken bedient man sich auch eines Kittes aus Aetzkalk, Thon und Eiweiß, der auf Leinen gestrichen angewandt wird. Bisweilen wählt man ein Gemenge von ausgebranntem Gyps mit Stärkemehl, was mit kochendem Wasser angemacht wird.

Bei physikalischen Apparaten nimmt man zum Schmieren der Hähne geschmolzenes Cautschuk oder eine Mischung von Wachs und Talg.

§ 662. Gasleitungsröhren werden in Kolben und Flaschen mittelst passend durchbohrter Körke befestigt. Das Durchbohren der Körke geschieht mit feinen Rundfeilen, die schwach conisch sind. Um ganz sicher einen luftdichten Schluß zu erlangen, bestreicht man den Kork mit Harzkitt; dieses ist vorzüglich zweckmäßig, wenn bei Analysen der Kork mit gewogen werden muß und doch nicht vom Feuchtigkeitszustande der Luft afficirt werden soll

Zwei Glasröhren verbindet man mit einander mittelst eines Cautschukrohres, was mit seidenen Schnüren oder mit feinem Eisendrath fest gebunden wird. Man erhält dadurch einen luft-

dichten Schluß, welcher den meisten Gasen kräftig widersteht, so lange die Spannung der Gase im Inneren des Apparates nicht zu groß wird. Man erhält diese Röhren leicht aus den dünnen käuflichen Cautschukplatten von jeder beliebigen Weite: Man legt ein passend abgeschnittenes Plättchen um das Glasrohr und schneidet mit einer langen, ganz sauberen und etwas gewärmten Scheere die überstehenden aneinander gedrückten Ränder des Plättchens mit einem Schnitte dicht auf der Röhre ab (Fig. 385); die frischen Schnittflächen des Cautschuk legen sich von selbst fest aneinander; die Ränder werden noch etwas zusammengedrückt.

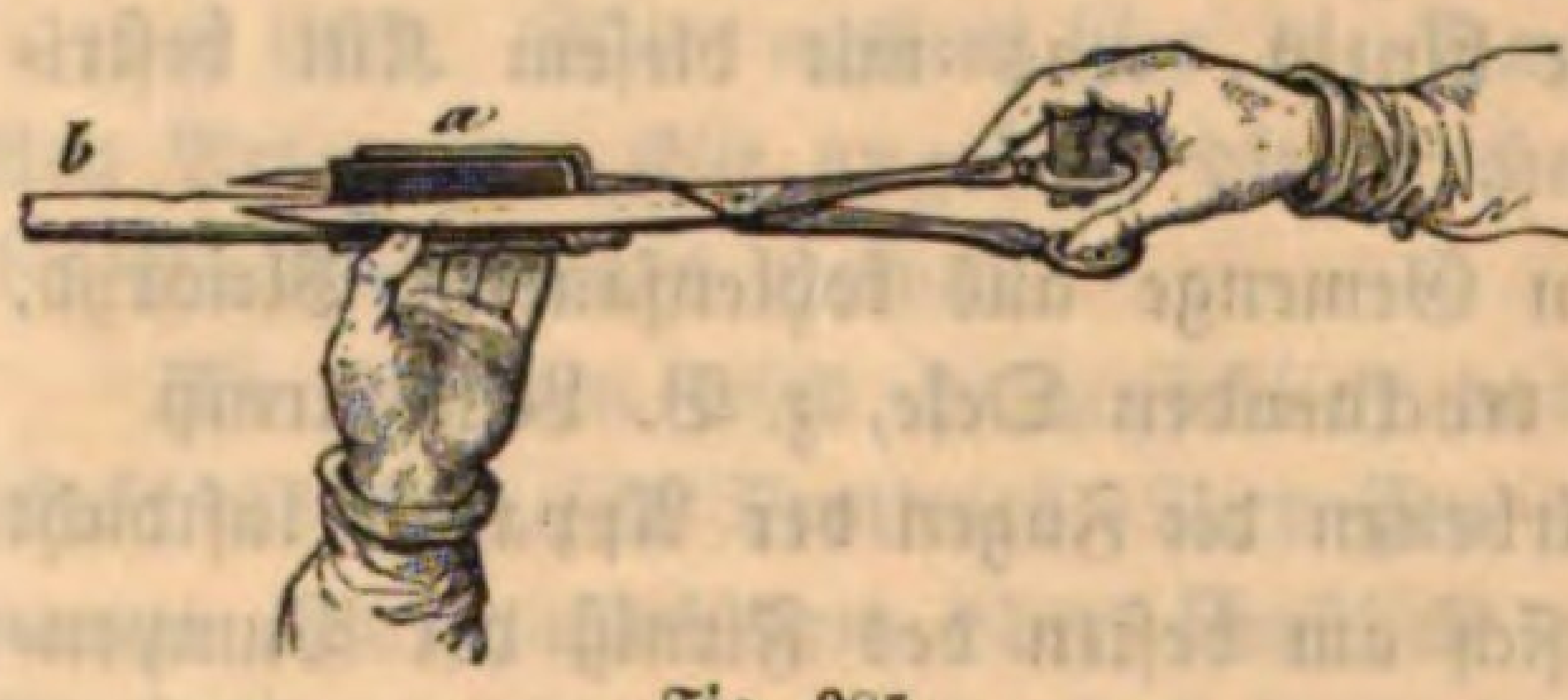


Fig. 385

Wenn das Gas im Innern des Apparates eine bedeutende Spannung erlangt, so dürfen keine Cautschukröhreu dabei angewandt werden, weil sie bald aufgeblasen und durchlöchert werden würden. In solchen Fällen stellt man die abgeschliffenen Enden der beiden Glasröhren, a und c, (Fig. 386) gegen einander, umgiebt sie mit einem Kupferrohr e f, was mit warm aufgetragenem Harzkitt, wie in Fig. 387, befestigt wird. Noch sicherer ist der genaue Schluß des Apparates, wenn man die Enden der Röhren vor der Umgebung mit dem Kupferrohr mit Harzkitt überzieht, wodurch auch der Einwirkung der Gase auf das Metallrohr vorgebeugt wird.

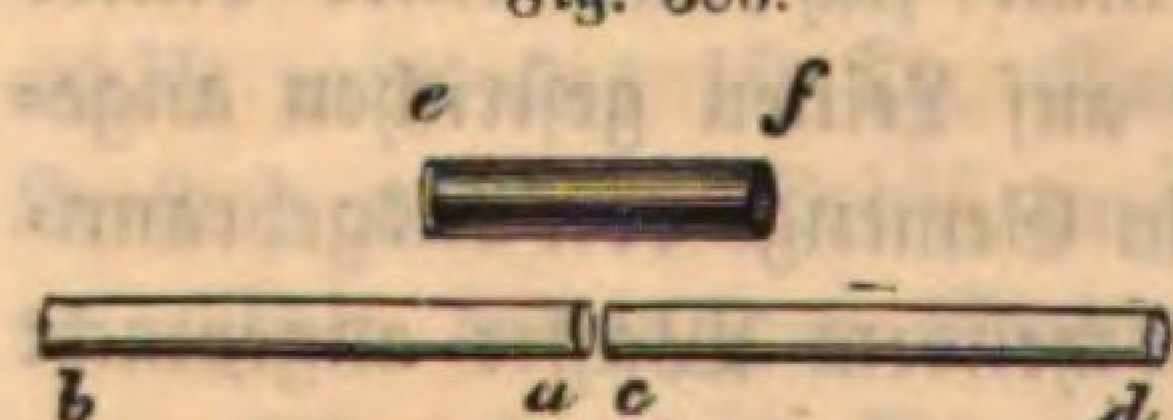
Fig. 386.




Fig 387.

Glas.

§ 663. Unter Glas versteht man im Allgemeinen eine harte Substanz, die eine gewisse Durchsichtigkeit besitzt und auf dem Bruche den bekannten glasigen Bruch zeigt, im engeren Sinne jedoch nur durchsichtige kieselsaure Doppelsalze, welche sich in der Hitze blasen lassen und von Wasser nicht angegriffen werden.

Die Gläser bestehen im Allgemeinen aus kieselsaurem Kalk mit kieselsaurem Kali und Natron. Bisweilen ersetzt man die alkalischen Silicate, wie bei Bouteillenglas, theilweise durch leicht schmelzbare metallische Silicate z. B. durch kieselsaures Eisenoxyd. Im Krystallglase wird statt des Kalks Bleioxyd angewandt.

Der näheren Betrachtung der verschiedenen Gläser müssen wir eine speciellere Betrachtungen der einzelnen Silicate vorausgehen lassen.

Alkalische Silicate.

§ 664. Nur Kali und Natron werden als Silicate zur Glasfabrikation benutzt. Sie sind von allen Silicaten am leichtesten schmelzbar; diese Schmelzbarkeit ist aber sehr verschieden nach dem Verhältniß, worin die Kieselsäure mit der Basis verbunden ist. Man drückt die Zusammensetzung der einfachen, wie der zusammengesetzten Silicate dadurch scharf aus, daß man einerseits das Verhältniß angiebt, was zwischen dem Sauerstoff in der Kieselsäure und zwischen dem sämmtlichen Sauerstoff der Oxyde besteht, und andererseits das Verhältniß zwischen dem Sauerstoffgehalt in den verschiedenen Basen.

Wenn man Kieselsäure mit ihrem 2 bis 3fachen Gewichte von Kali oder Natron zusammenschmilzt, so erhält man eine gleichartig aussehende, bei Rothglühhitze schmelzbare Masse, die sich in kaltem Wasser auflöst. Im Verhältniß, wie der Zusatz von Alkali verringert wird, zeigt sich das erhaltene Glas schwerer schmelzbar. Kieselsäure mit Kali in solchem Verhältnisse zusammengebracht, daß der Sauerstoff der Kieselsäure sich zu dem des Kali, wie 18 : 1 verhält, schmilzt erst beim heftigsten Essenfeuer.

Durch Zusammenschmelzen von 15 Th. Sand, 10 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Kohle in einem irdenen Tiegel, erhält man ein Glas, was wegen seiner Löslichkeit in Wasser den Namen: Wasserglas führt. Kaltes Wasser löst daraus nur die fremden Salze, welche etwa dem kohlensauren Kali beigemengt waren. In ihrem 4—5fachen Gewichte kochenden Wassers löst sich aber die ganze Masse auf. Man hat diese Lösung angewandt, um brennbare Gegenstände, vorzüglich Theaterdecorationen u. dgl. unverbrennlich zu machen. Ein Anstrich mit dieser Lösung läßt eine dünne Schicht des Salzes in Form eines durchsichtigen und schmelzbaren Firnisses zurück, der den Zutritt der Luft abhält und so die leichte Brennbarkeit der Gegenstände aufhebt.

Die Silicate von Kali und Natron zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erstarren nach dem Schmelzen nicht krystallisiren. Dies rührt daher, daß beim Festwerden des geschmolzenen Glases kein directer Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand statt findet, sondern alle Stufen des Teigartigen durchlaufen werden, ehe das Glas wirklich fest wird. Diese wichtige Eigenschaft besitzen auch die Doppelsilicate der Alkalien und anderer Metalloxyde, ohne sie würde die Bearbeitung des Glases nicht möglich sein und das Glas seine Durchsichtigkeit auch nicht bewahren können.

Silicate des Kalkes.

§ 665. Die Kalksilicate sind sehr schwer schmelzbar; in der leicht flüssigsten Verbindung verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1. Es schmilzt bei starkem Essenfeuer und erstarrt etwas krystallinisch. Die Kalksilicate, worin sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 4 : 1 oder wie 1 : 1 verhält, schmelzen auch im heftigsten Essenfeuer nicht mehr, sondern sintern nur zusammen.

Silicate der Magnesia.

§ 666. Die Magnesia-Silicate sind eben so schwer flüssig, als die Kalk-Silicate. Das leichtflüssigste Salz, entsprechend der

Formel: $MgO + SiO^3$, verlangt auch ein starkes Essenfeuer zum Schmelzen.

Silicate der Thonerde.

§ 667. Die Thonerde-Silicatr sind noch schwieriger schmelzbar als die beiden vorigen. Das Salz, $Al^2O^3 + 3SiO^3$, scheint am leichtesten schmelzbar; bei gutem Essenfeuer erleidet es aber nur eine Sinterung, Vor dem Knallgasgebläse sind sie alle leicht schmelzbar.

Silicate des Eisenoxyduls und Manganoxyduls.

§ 668. Diese Silicate sind viel leichter schmelzbar als die der Erden und der alkalischen Erden. Die Salze $FeO + SiO^3$ und $MnO + SiO^3$ lassen sich schon in gewöhnlichen Windöfen schmelzen. Sie krystallisiren leicht beim Erkalten.

Silicate des Bleioxydes.

§ 669. Die Bleioxyd-Silicate sind um so leichter schmelzbar, je mehr Bleioxyd sie enthalten. Das Salz $PbO + SiO^3$ schmilzt bei starker Rothglühhitze. Selbst bei sehr langsamer Abkühlung bietet das Bleiglas nur Spuren von Krystallisation dar.

Doppelsilicate mit mehreren Basen.

§ 670. Mehrere Doppelsilicate finden sich natürlich schön krystallisirt; so haben wir gesehen, daß der Feldspath ein Doppelsilicat von Thonerde und Kali ist (§ 601), entsprechend der Formel: $(KO + SiO^3) + (Al^2O^3 + 3SiO^3)$. Dies Mineral schmilzt bei gutem Essenfeuer; es krystallisirt aber nicht beim Erkalten, selbst nicht beim langsamsten Erkalten im Porzellanofen. Dennoch hat man Krystalle von Feldspath, die in ihrer Krystallform ganz mit den natürlichen Krystallen übereinstimmen in den Spalten von Kupferschmelzöfen gefunden.

Durch Zusammenschmelzen alkalischer Silicate mit anderen

Silicaten von Metalloxyden erhält man im Allgemeinen glasige homogene Massen, die beim Abkühlen entweder gar nicht oder nur bei sehr langsamer Abkühlung etwas krystallinisch erstarren. Es ist hier schwer zu sagen, ob diese Gläser chemische Verbindungen, Doppelsalze sind, oder ob nur Auflösungen von verschiedenen Silicaten, die mit einander, ohne zu krystallisiren, erstarrt sind.

Der Schmelzpunkt eines Doppelsilicates liegt meistens unter dem mittleren Schmelzpunkte der einzelnen Silicate, aus denen es besteht; ja, das Doppelsilicat ist bisweilen leichter schmelzbar, als eins der darin enthaltenen einfachen Silicate. Während z. B. die Silicate von Thonerde und von Kalk ein jedes für sich in unserem Essenfeuer kaum etwas schmelzbar sind, schmilzt das aus ihnen gebildete Doppelsilicat sehr gut in jenem Feuer.

Setzt man einem krystallinisch erstarrenden Silicate ein zweites nicht krystallinisch erstarrendes zu, so pflegt das Doppelsilicat, was daraus entsteht, beim Erkalten auch nicht zu krystallisiren; dies zeigt sich bei den Doppelsilicaten von Kali oder Natron mit denen von Kalk oder Eisenoxydul. Ein Zusatz von Thonerde-Silicat statt eines alkalischen Silikates wirkt der Krystallisation ebenfalls entgegen, doch nicht so kräftig, wie die alkalischen Silicate.

Die Kali- und Natron-Silicate verlieren durch Verflüchtigung eine merkliche Menge ihrer Basis. Hieraus erklärt sich, weshalb Doppelsilicate, die Alkalien enthalten, um so schwerflüssiger werden, je länger sie bei einer sehr hohen Temperatur in den Oefen gelassen werden, und weshalb sie mit der Zeit bei langsamem Erkalten so krystallinisch werden, daß sie dabei ihr glasiges Ansehn ganz verlieren.

Wie wir vorher sahen, macht ein starker Gehalt von Alkali das Glas in Wasser löslich; durch größeren Zusatz von Kieselsäure wird es in Wasser unlöslich; es kann dann aber noch von starken Säuren angegriffen werden. Ist der Gehalt an Kieselsäure noch größer, so wirken endlich auch starke Säuren nicht mehr auf das Glas ein. Die Silicate von Kalk, Thonerde und Bleioxyd werden von Säurenangegriffen, wenn sie sehr reich an Basis sind, dagegen findet dies nicht statt, wenn sie reich an Kieselsäure

sind. Nur die Fluorwasserstoffsäure vermag alle Silicate aufzulösen, in welchem Verhältnisse auch Säure und Basis darin enthalten sein mögen.

Die Silicate von Kali und Natron geben mit Kalksilicat ein zur Bearbeitung, zum Blasen, hinlänglich leichtflüssiges Glas, dem man genug Kieselsäure zusetzen kann, um ein durch Säuren unangreifbares Glas zu erhalten.

§ 671. Wir wollen die verschiedenen Glasarten in drei Klassen unterscheiden:

1) Gewöhnliches farbloses Glas, aus Kalksilikat mit Kali- oder Natron-Silicat bestehend.

2) Gewöhnliches gefärbtes Glas oder Bouteillenglas; aus Silicaten von Kalk, Eisenoxyd, Thonerde nebst Kali oder Natron.

3) Krystallglas; ein Doppelsilicat aus Kali oder Bleioxyd.

1) Farbloses Glas.

§ 672. Das farblose Glas, was man zu Hohlglas, Fensterscheiben und gegossenen Spiegelscheiben anwendet, besteht aus einem Doppelsilicat von Kalk und Kali oder Natron. Da in Frankreich das kohlensaure Natron, die Soda, viel billiger ist als das kohlensaure Kali, die Pottasche, so wird jene ausschließlich in französischen Fabriken für weißes Glas benutzt. Wo die Pottasche billiger ist, wie in Deutschland, Schweden und Rußland, verwendet man diese lieber. Wenn Soda statt der Pottasche angewandt wird, so ist das Glas zwar leichter schmelzbar und leichter zu bearbeiten, aber es ist auch stets etwas gelbgrünlich gefärbt, was man beim Durchsehn durch dünne Platten zwar nicht bemerkt, was aber auf dem Querschnitt der Fensterscheiben leicht zu erkennen ist.

§ 673. Das schönste Kalk-Kali-Glas wird in Böhmen gemacht. Dieses Glas, wozu sehr reines Material ausgewählt und höchst sorgfältig vorbereitet wird, zeichnet sich aus durch Leichtigkeit Durchsichtigkeit und Unveränderlichkeit. In dem schönsten böhmischen Hohlglase verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der gesammten Basen, wie 4 : 1, und der Sauerstoff des Kalks

zu dem des Kali wie 3 : 2. Im Spiegelglase, was leichter schmelzbar sein muß, ist das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff des Kalks zu dem des Kali wie 1 : 1. Für sehr hartes und schwer flüssiges Glas steigert man den Gehalt an Kieselsäure, wie z. B. für die ausgezeichneten böhmischen Röhren zur organischen Elementaranalyse, bisweilen so weit, daß ihr Sauerstoff sich zu dem der Basen wie 6 : 1 verhält.

Als Kieselsäure benutzt man in Böhmen den durchsichtigen Quarz des Urgebirges, der dort in Geschieben vorkommt. Er wird im Ofen zum Rothglühen erhitzt und so in kaltes Wasser geworfen, wodurch er spröde wird und dann in Pochwerken oder unter vertikal stehenden Walzen fein gepulvert werden kann.

Als kohlensaures Kali verwendet man zum böhmischen Glase gereinigte Pottasche, die meistens etwas kohlensaures Natron enthält. Man wählt dazu die besten Pottaschensorten; die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser übergossen worden. Die Lösung giebt nach dem Abdampfen fast reines kohlensaures Kali, was zum feinsten Glase verwendet wird; der ungelöste Rückstand der Pottasche enthält außer dem fremden Salze noch viel ungelöst gebliebenes kohlensaures Kali; er wird zu den geringeren Glassorten verbraucht.

Der nöthige Kalk wird durch Brennen von sehr reinem, oft von ganz weißem, körnigen kohlensauren Kalk in einem Glühofen dargestellt.

§ 674. Wenn diese Materialien, trotz der sorgfältigen Auswahl, etwas Eisenoxyd enthalten, so bekommt das Glas einen Stich ins Grünliche, was seinen Handelswerth wesentlich vermindert. Ein schwacher Zusatz von Mangansuperoxyd macht jene Färbung wieder verschwinden. Das Eisenoxydul ertheilt dem Glase eine dunkelgrüne Färbung, wenn es im Glase in etwas beträchtlicher Menge enthalten ist; wird das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, so zeigt das Glas nur noch eine kaum wahrnehmbare gelbe Färbung. Das Manganoxyd, Mn^2O^3, färbt das Glas violett, während die entsprechende Menge Manganoxydul das Glas kaum merkbar färbt. Man setzt deshalb einer Mischung, die in Folge ihres Eisengehalts ein durch Eisenoxydul stark gefärbtes

Glas liefern würde, soviel Mangansuperoxyd hinzu, daß dadurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden kann, während das Mangansuperoxyd in Manganoxydul übergeht, wodurch man ein kaum durch Eisenoxyd etwas gelblich gefärbtes fast farbloses Glas erhält. Ein Uebermaß von Mangansuperoxyd muß jedoch hiebei vermieden werden, wenn das Glas keine violette Färbung vom Manganoxyde annehmen soll.

Oft setzt man dem Glase auch etwas arsenige Säure zu. Indessen verflüchtigt sich dieselbe vollständig bei der hohen Temperatur und die aus solchem Glase gearbeiteten Gegenstände enthalten keine arsenige Säure mehr. Sie scheint demnach nur mechanisch vortheilhaft zu wirken, indem sie sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt und ihre durch das geschmolzene Glas emporsteigenden Blasen eine innigere Mischung der Masse befördern.

§ 675. Als Brennmaterial benutzt man in Böhmen harzreiches Nadelholz, was mit lebhafter Flamme brennt und das Glas rasch zum Schmelzen bringt. Da die Luft im Ofen stets oxydirend wirkt, so braucht man nicht zu fürchten, daß das Glas durch den Kohlenstaub oder den Ruß des Rauchs verdorben würde. Ohne jene oxydirende Wirkung würde eine Beimengung von Kohle dem Glase freilich wesentlich schaden; indem sie in geringer Menge dem Glase eine schöne gelbe Farbe ertheilt, so daß man oft absichtlich ein solches berußtes Glas zu farbigen Gläsern bereitet. Bei wachsendem Gehalt an Kohle nimmt das Glas eine schöne Purpurfarbe an. Wenn die Oefen schlecht ziehen, so nimmt das Glas nicht selten eine Färbung der Art an, die sich durch etwas Mangansuperoxyd oder auch Salpeter zerstören läßt.

Ein weißes Glas von erster Qualität erhält man durch Zusammenschmelzen von

110 Th. Quarzpulver,
64 „ gereinigtes kohlensaures Kali,
24 „ Aetzkalk.

In anderen böhmischen Glashütten erhält man sehr schönes Hohlglas aus folgender Mischung:

120 Th. Quarzpulver,
60 „ gereinigtes kohlensaures Kali,

25 Th. Aetzkalk,
½ „ arsenige Säure,
2 „ Mangansuperoxyd,
2 „ Salpeter.

§ 676. In Frankreich nimmt man zum besten weißen Glase weißen Quarzsand, künstliche Soda, zerfallenen Aetzkalk und eine Portion Glasscherben von der vorigen Schmelzung. Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich in jenem Glase gewöhnlich zum Sauerstoff der genannten Basen wie 4 : 1. Dies Glas ist leicht schmelzbar, aber etwas weich. Durch Vermehrung des Gehaltes an Kieselsäure kann man ein härteres Glas erhalten.

Den Sand wählt man feinkörnig und möglichst farblos. Man macht ihn oft leichter zerreiblich, indem man den zum Glühen erhitzten Sand in kaltes Wasser wirft. In den Glashütten bei Paris benutzt man nur den Sand von Aumont bei Senlis, von Etampes und von Fontainebleau. Als Kalk verwendet man meistens einen vorher gebrannten möglichst reinen Kalk, den man an der Luft zerfallen läßt. Bisweilen wendet man auch gepulverten kohlensauren Kalk an. Bei Paris findet sich ein geeignetes Material in der sehr weißen Kreide von Bougival.

Für das weiße Glas bester Qualität verwendet man künstliche Soda, für die geringeren Glassorten aber das wohlfeilere schwefelsaure Natron. Da dieses aber erst in sehr hoher Temperatur von der Kieselsäure zersetzt wird, wobei die Tiegel verdorben werden würden, so setzt man dem schwefelsauren Natron etwas Kohle, gewöhnlich 8%, zu; dadurch wird es zu schwefligsaurem Natron reducirt, was von der Kieselsäure viel leichter zersetzt wird.

§ 677. Ehe die Mischung in die Schmelztiegel, Häfen, kommt, wird sie noch einer Röstung, dem sogenannten Fritten unterworfen, wobei die Mischung zwar nicht zum Schmelzen, aber doch zum Sintern kommt, und dann gleich rothglühend in die Häfen gefüllt werden kann.

In Fig 388 und 389 ist ein Glasofen dargestellt, in dem Fensterglas gemacht wird. Fig. 389 zeigt ihn im Querdurchschnitt in der Höhe der Linie AB in Fig. 388. Diese Fig. 388 zeigt

einen vertikalen Durchschnitt des Ofens nach der Linie **CD** in Fig. 389. In der Mitte des gewölbten Raumes **M** liegt über dem Aschenfall der Rost **G**. Zu den beiden Seiten des Rostes befindet sich eine aus feuerfesten Steinen gemauerte Brücke **F**, worauf die Tiegel oder Häfen **I**, **I** gestellt werden. Die vertikale Wand des Ofens ist mit mehreren Oeffnungen versehen, um



Fig. 388.

die Häfen einzusetzen, die dann mit Ziegelsteinen wieder eingemauert werden. Ueber jedem Hafen bleibt nur eine kreisrunde Oeffnung o, eben groß genug, um die Glasmasse aus den Häfen

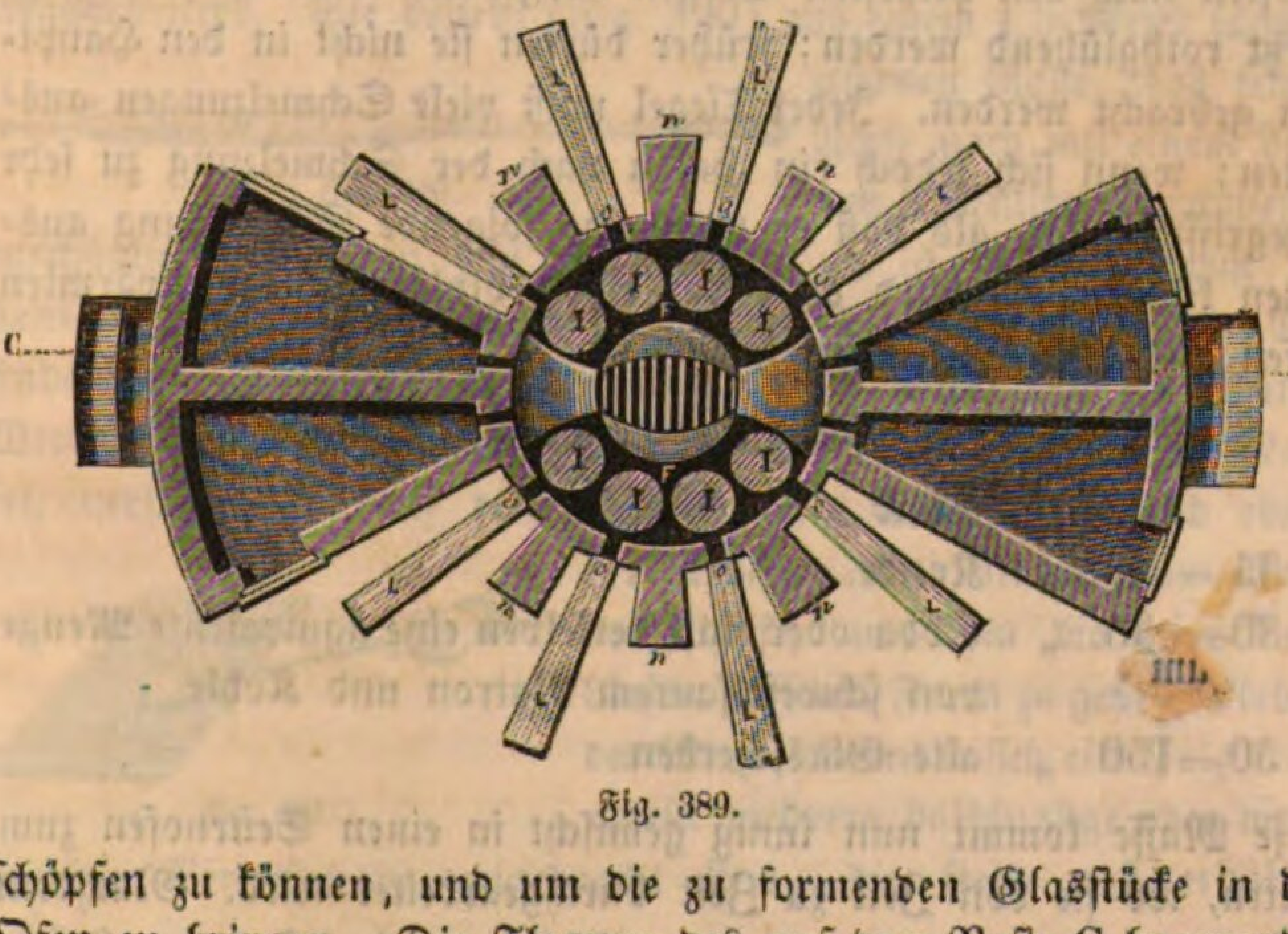


Fig. 389.

schöpfen zu können, und um die zu formenden Glasstücke in den Ofen zu bringen. Die Flamme des auf dem Roste **G** brennenden

Feuers spielt frei im Ofen M und zieht von hier durch Oeffnungen in die Seitenöfen NN, in denen das Fritten der Glasmischung stattfindet. Hier werden auch die neuen Tiegel längere Zeit angewärmt, ehe sie im Hauptofen benutzt werden, wodurch sie für die hohe Temperatur des Hauptofens vorbereitet und dauerhafter werden. Von den Seitenöfen ziehen dann Rauch und Flamme durch Seitenöffnungen ab.

Zwischen den Arbeitslöchern o, o, befindet sich immer eine kleine Mauer nn, damit der Arbeiter, der auf der Brücke L, L 1—1,5 Meter über dem Boden steht, nicht durch die Hitze des nächsten Arbeitsloches belästigt wird.

§ 678. Die Glashäfen müssen mit größter Sorgfalt angefertigt werden. Sie müssen aus dem feuerfestesten Thon gemacht werden, worauf wir bei den gebrannten Thonwaaren zurück kommen werden. Sie sind meistens 0,7—0,9 Meter hoch und enthalten 400—500 Kilogr. geschmolzenes Glas.

Die frisch geformten Häfen werden mehrere Monate lang in warme Kammern gestellt, wo sie langsam austrocknen; darauf kommen sie in die Seitenöfen NN, wo sie allmählig von den kältesten nach den heißesten Stellen vorgerückt werden, so daß sie zuletzt rothglühend werden; früher dürfen sie nicht in den Hauptofen gebracht werden. Jeder Tiegel muß viele Schmelzungen aushalten; wenn sich jedoch ein Hafen nach der Schmelzung zu sehr angegriffen zeigt, als daß er noch eine folgende Schmelzung aushalten könnte, so wird er durch einen hinlänglich angewärmten Hafen aus dem Seitenofen ersetzt.

§ 679. Der gewöhnliche Glassatz besteht aus

100	Th.	Sand,
35—40	„	Kreide,
30—35	„	Soda oder statt derselben eine äquivalente Menge von schwefelsaurem Natron und Kohle,
50—150	„	alte Glasscherben.

Diese Masse kommt nun innig gemischt in einen Seitenofen zum Fritten, wo sie von Zeit zu Zeit durchgearbeitet wird. Nachdem die Ofenthüren verschlossen sind, verstärkt man das Feuer auf dem

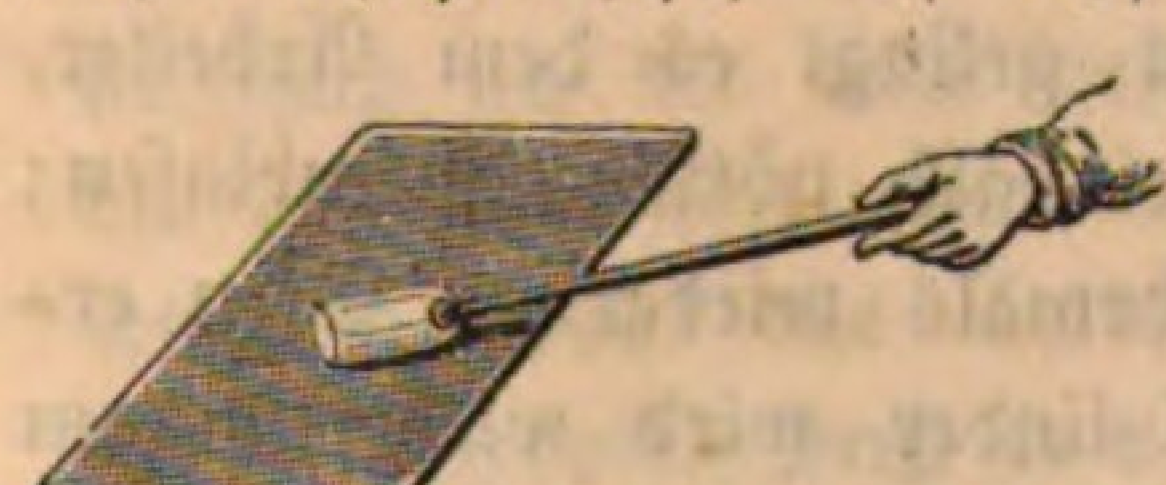
Roste; die rothglühende Fritte wird dann aus dem Seitenofen in den Hafen eingefüllt. Nach dem Eintragen einer jeden Schaufel voll wartet man bis die Masse geschmolzen ist; wenn der Tiegel so allmählig gefüllt ist, überläßt man das Ganze ruhig der Wirkung des Feuers, damit alle Luftblasen entweichen und alle Unreinigkeiten sich an der Oberfläche abscheiden können. Diese letzteren bestehen aus unzersetzten alkalischen Salzen und treten vorzüglich bei Anwendung unreiner Soda oder eines Gemenges von schwefelsaurem Natron mit Kohle auf. Diese schaumig abgeschiedene Masse, die sogenannte Glasgalle wird mit eisernen Löffeln abgeschöpft. Eine von Zeit zu Zeit mit einem etwas platten Eisenstäbchen, dem sogenannten Randkolben, herausgenommene Probe zeigt dem Arbeiter, ob sich die geschmolzene Masse gehörig geläutert hat.

§ 680. Sobald das Glas sich hinlänglich geklärt hat, läßt man die Temperatur des Ofens so weit sinken, daß das Glas die zum Verblasen erforderliche teigartige Consistenz annimmt. Als Beispiel der Verarbeitung des Glases mag hier die Bereitung des Fensterglases beschrieben werden.

§ 681. Die Pfeife ist das hauptsächliche Werkzeug des Glasarbeiters. Sie besteht (Fig. 390) aus einem 1,5 Meter langen eisernen Rohr, was seiner Achse nach mit einem Loch von 3 Millim. Durchmesser durchbohrt ist; gegen sein eines Ende zu ist es mit einem 35 Centim. langen hölzernen Rohr cd als Handhabe umgeben. Am Ende einer jeden Brücke, L, (Fig. 389) findet sich ein kleiner Werktisch von 0,65 Meter Höhe, der mit einer Eisenplatte, Marbel, versehen ist; auf dieser Platte (Fig. 391) dreht und ebnet der Arbeiter den Glasteig am Ende der Pfeife, um ihm die zum Verblasen passende Form zu geben. Neben der Marbel befindet sich ein Holzblock, worin mehrere halbkuglige oder birnförmige Vertiefungen angebracht sind, die stets naß erhalten werden.



Fig. 390.


Fig. 391.

Die Pfeife wird in einer kleinen am unteren Theile des Ofens angebrachten Oeffnung erhitzt und mit ihrem Ende a in das Glas getaucht. Durch beständiges Drehen verhindert der Arbeiter das Herabfließen des Glases. Durch nochmaliges Eintauchen wird die an der Pfeife hängende Masse verdickt, durch Drehen auf der Eisenplatte zweckmäßig geformt, wieder eingetaucht und unter beständigem Drehen in das Wasser des Holzblockes gelegt, worauf mittelst einer kleinen ausgeschnittenen Klinge aus Eisenblech (Fig. 392) die größte Menge des an den Seiten der Pfeife sitzenden Glases gegen die Spitze zu geschoben wird.



Fig. 392.

Die durch das Wasser abgekühlte, doch am Ende der Pfeife gehörig verdickte Glasmasse wird nun wieder durch das Arbeitsloch eingeführt, um sie wieder zu erweichen. Ist dies geschehen, so wird die Bearbeitung im Wasser wiederholt, wobei aber der Arbeiter in die Pfeife bläst, bis die Glasmasse zu einer Kugel von etwa 3 Decimeter Durchmesser aufgeblasen ist (Fig. 393). Er hält dann die Pfeife in die Höhe und bläst die Kugel weiter auf, deren obere Wölbung sich nun durch ihr eigenes Gewicht abplattet (Fig. 394). Durch rasches Senken der Pfeife nimmt die Glasmasse die Form von Fig. 395 an, worauf die Pfeife hin und her bewegt wird, wie der Klöppel einer Glocke. Während dieser Kreisbewegung bläst der Arbeiter von Zeit zu Zeit in die Pfeife. Durch die gleichzeitige Wirkung der Schwere und des Blasens nähert sich die Form der Glaskugel der cylindrischen (Fig. 396). Die Glasmasse muß beständig in richtiger Bewegung erhalten werden, wenn das Stück nicht durch Einsinken seine regelmäßige Rundung verlieren soll. Selten gelingt es dem Arbeiter, das Glas auf einmal so weit als nöthig aufzublasen; meistens muß die Kugel mehrmals wieder im Ofen erhitzt werden. Der fertige Cylinder wird wiederum am Ende heiß gemacht; durch starkes Blasen sucht man ihn am Ende aufzublasen; oft geschieht dies Oeffnen aber dadurch, daß man mittelst einer Pfeife etwas sehr heißes Glas an das

Fig. 393.



Fig. 394.



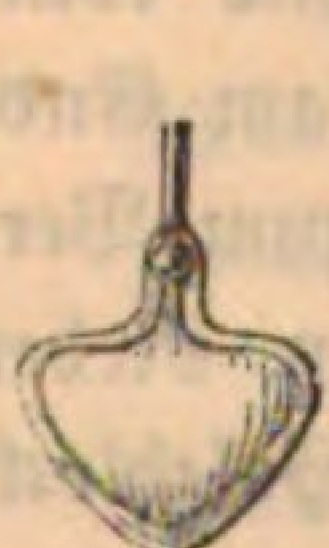


Fig. 395.

Ende o des Cylinders klebt und dieses stark erhitzt, worauf entweder durch starkes Blasen oder durch den Luftdruck, den, nach dem Verschließen der Pfeife mit dem Finger, die darin eingeschlossene Luft hervorbringt, wenn sie erhitzt wird, jenes Aufblasen geschieht, und zwar an der Stelle, die durch jenen Tropfen von sehr heißem Glas besonders erweicht ist (Fig. 397). Nun wird mit einer Scheere, die Wölbung des Cylinders so aufgeschnitten, daß der Cylinder ganz offen ist (Fig. 398). Sobald der Cylinder durchgeblasen ist, wird die Pfeife mit größter Schnelligkeit gedreht, entweder wie ein Windmühlenflügel oder wie ein Klöppel in einer Glocke. Durch diese rasche Bewegung wird das Glas rasch abgekühlt, ohne dabei seine Form zu verlieren. Sobald das Glas erhärtet ist, wird der Cylinder mittelst eines Tropfen Wassers, den man mit einem krummen Eisenstäbchen auf die Anheftungsstelle des Cylinders an der Pfeife bringt, abgesprengt; ein kleiner Schlag auf die Mitte der Pfeife macht, daß sich der Cylinder ablöst.

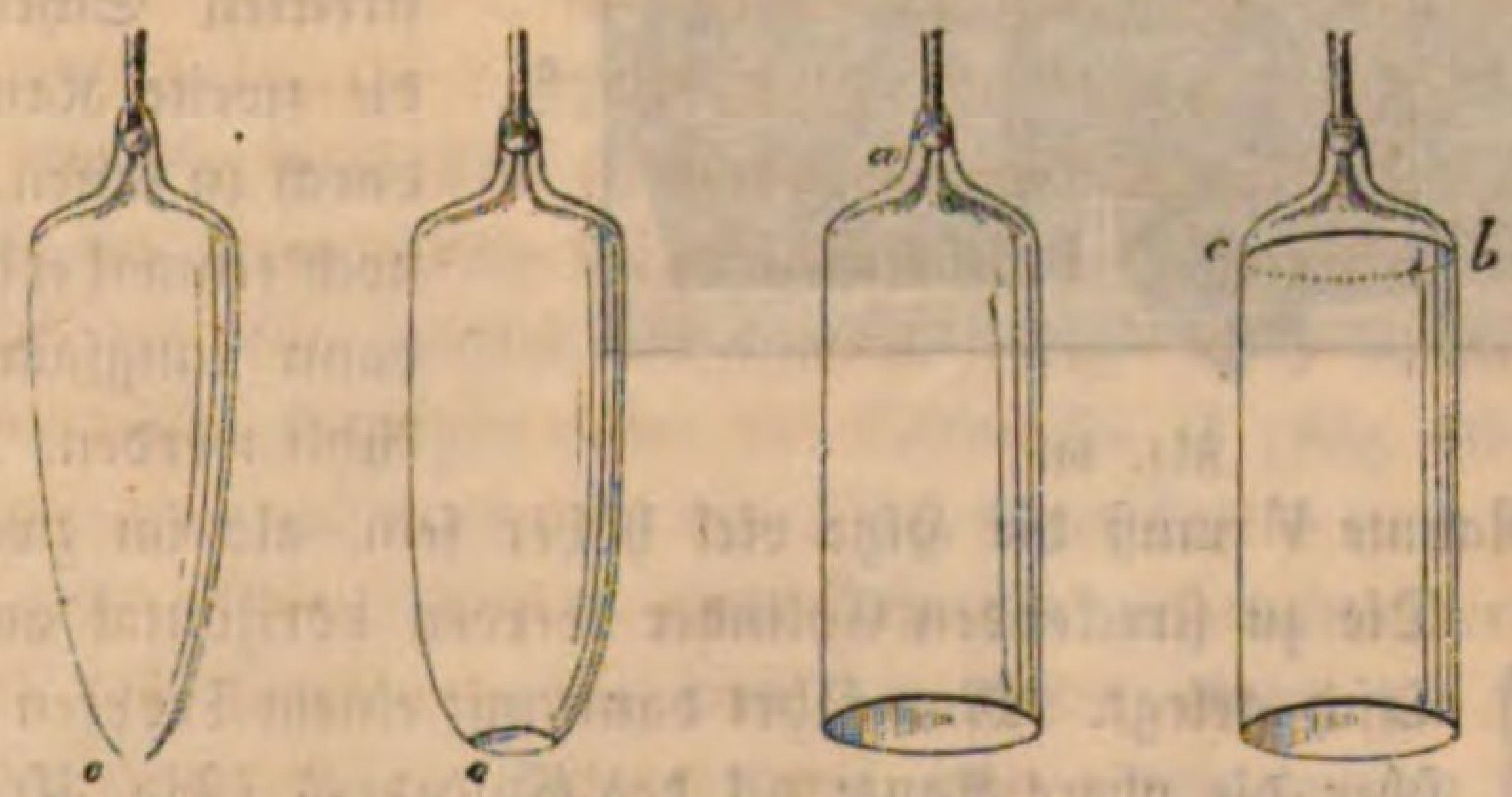


Fig. 396. Fig. 397. Fig. 398. Fig. 399.

Da diese Cylinder zu Fensterglas bestimmt sind, so müssen sie auch an der noch geschlossenen Seite geöffnet werden. Um die Scheiben aber auch von der gewünschten Größe zu erhalten, wird die Höhe des Cylinders abgemessen, mit dem Randkolben ein Glastropfen heiß aus dem Hafen genommen und an der gehörigen Stelle auf den oberen Rand des Cylinders aufgesetzt und als Faden um diesen herumgelegt cd (Fig. 399). Der Cylinder wird dadurch von der oberen Wölbung sogleich scharf abgesprengt.

§ 682. Die abgesprengten Glascylinder kommen nun in den Streckofen (Fig. 400 und 401). Dieser Ofen ist durch eine kleine

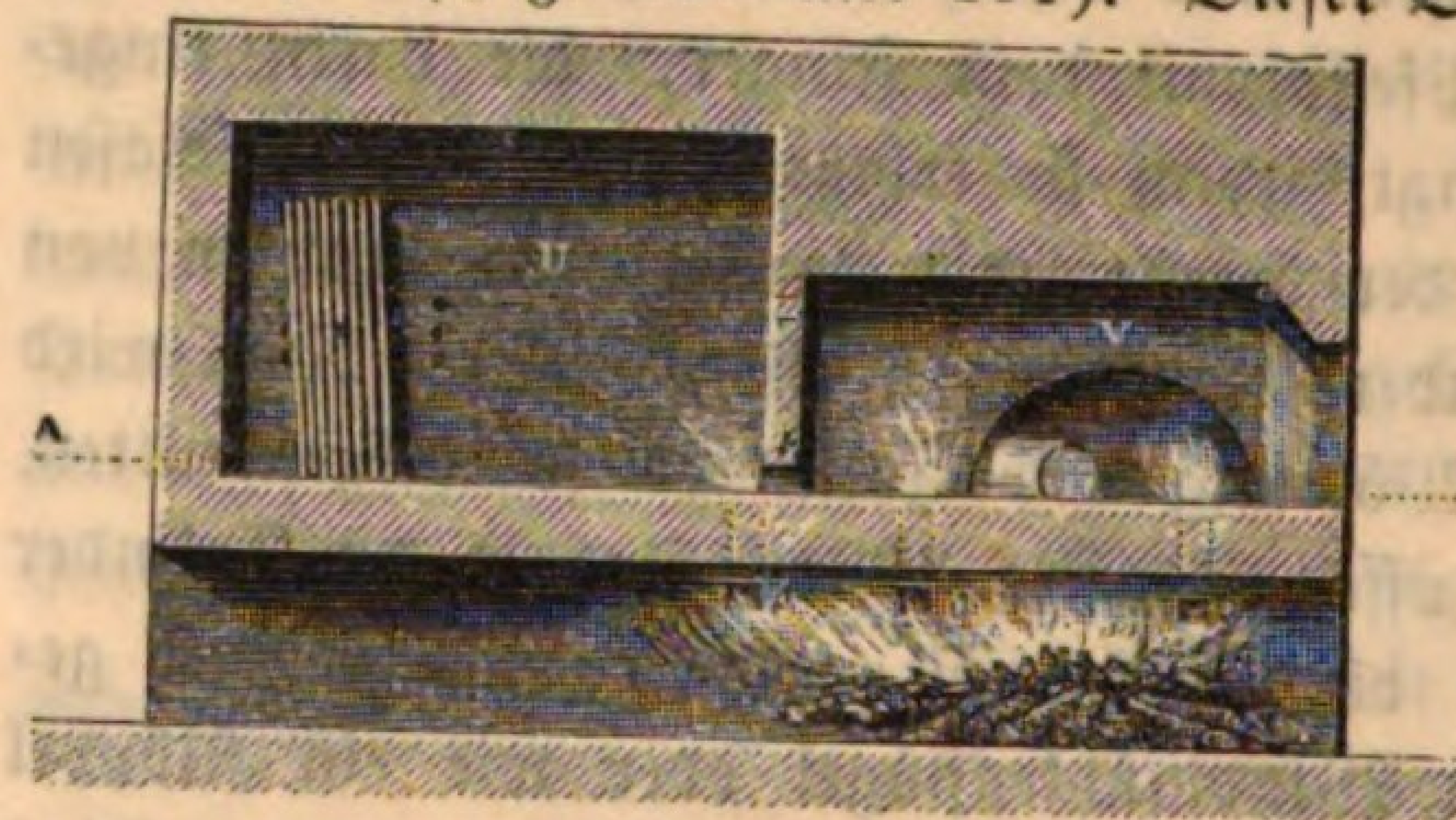


Fig. 400.

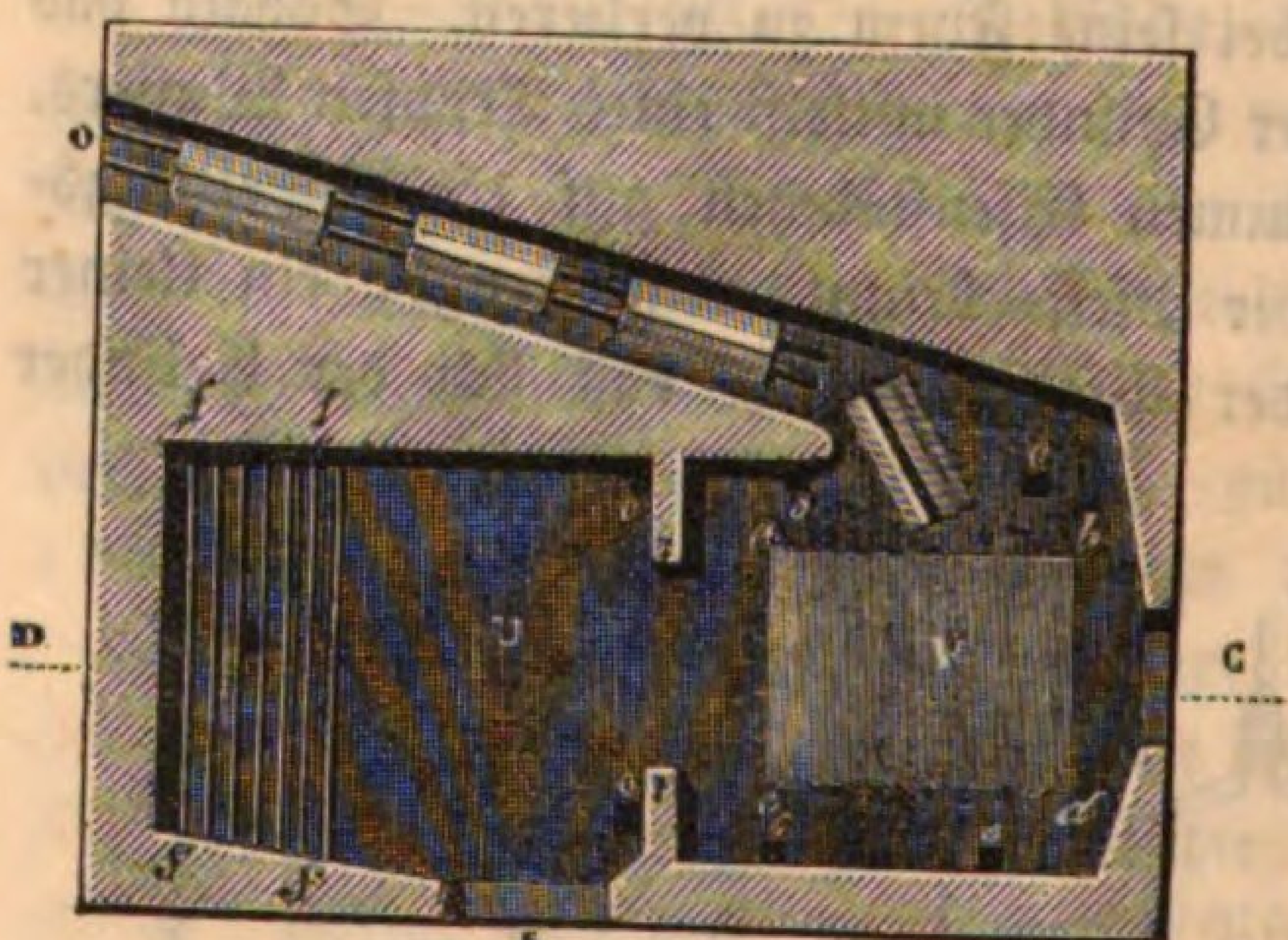


Fig. 401.

sehr dünne Mauer von der Sohle des Ofens bis zum Gewölbe in zwei Räume V, U, getrennt, die nur mittelst einer am Boden in der Mauer gelassnen Oeffnung ii mit einander in Verbindung stehen; diese Oeffnung ist nur ein paar Centim. hoch und ein Meter breit. Sie dient dazu, die in der ersten Kammer V ausgebreiteten oder gestreckten Scheiben in die zweite Kammer U durch zu lassen, wo sie noch einmal erhitzt und dann langsam abgekühlt werden. In dem ersten Raume V muß die Hitze viel höher sein, als im zweiten U.



Fig. 402.

Die zu streckenden Cylinder werden horizontal auf einen Tisch gelegt. Man fährt dann mit einem Tropfen Wasser über die obere Kante ed des Cylinders (Fig. 402), und unmittelbar darauf fährt man mit einem glühenden Eisen jenem Striche nach; der Cylinder wird so seiner Länge nach aufgesprengt. Er wird nun über die beiden Schieber in die Oeffnung O des Streckofens geschoben, wobei er jedoch nur langsam in den inneren Ofenraum hineingelassen wird, um nicht durch plötzliche Erhitzung zersprengt zu werden. Sobald sich der Cylinder dem Erweichen nahe zeigt, wird er mit einem eisernen Lineal in die Mitte des Ofens nach dem Heerde gezogen, wo sich der Strecktisch V (Fig. 401) befindet.

Der Strecktisch besteht oft aus einer gußeisernen Platte, bisweilen aber auch aus einer dicken Glasplatte, die, um das Ankleben zu verhüten, mit etwas Gyps bestreut wird. Sie befindet sich der Oeffnung ii gerade gegenüber und bildet mit der Ofensohle genau eine ebene Oberfläche, so daß die Glasscheiben ohne Schwierigkeit aus dem Streckofen V in den Kühlofen U gelangen können.

Auf den Strecktisch wird der Cylinder mit dem eisernen Lineal ausgeplattet (Fig. 403), worauf die Scheibe mit dem Glätteisen, einem an einer Seite glatt polirten Eisen an einem eisernen Stabe befestigt (Fig. 404), vollständiger ausgeplättet wird.

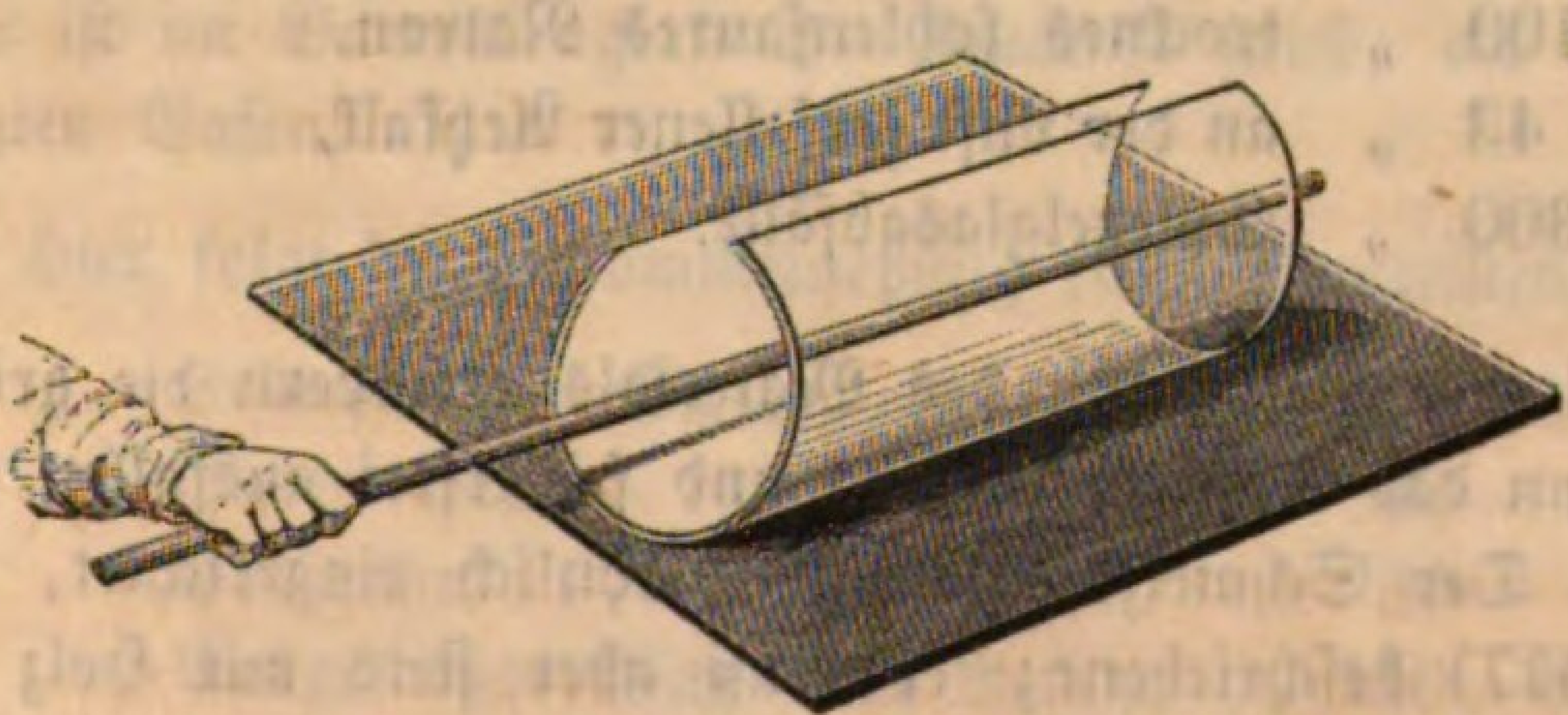

Fig. 403.


Fig. 404.

Die Scheibe wird nun in den Kühlofen U geschoben, wo bei der niedrigeren Temperatur die Platte bald so weit erhärtet, daß sie mit der platten Eisengabel (Fig. 405) aufgehoben und aufrecht gegen einen der Eisenstäbe ff (Fig. 401) gelehnt werden kann, die den Ofen seiner Breite nach durchsetzen. Man lehnt so viele Scheiben gegeneinander, bis man befürchten muß, daß die ersten einem zu starken Drucke ausgesetzt sind, worauf man einen zweiten Eisenstab anbringt u. s. w., bis der Kühlofen U beinahe gefüllt ist. Man läßt dann den Ofen erkalten. Die Glasscheiben sind dann fertig. Aus demselben Glase fabricirt man auch mancherlei weißes Hohlglas, wie Glocken über Pendülen, Caraffinen, Trinkgläser u. v. a.


Fig. 405.

Zu Glaswaaren von geringerer Qualität, z. B gewöhnlichem Fensterglas, Medizinglas u. s. w. verwendet man weniger reines Material, weßhalb es gewöhnlich von Eisenoxydul grünlich gefärbt ist.

§ 683. Die gegossenen Spiegelscheiben werden in Frankreich ebenfalls aus Kalk-Natron-Glas dargestellt. Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich darin zu dem der vereinigten Basen wie 6:1. Wegen der nöthigen Leichtflüssigkeit dieses Glases nimmt man hier auf dieselbe Menge Kalk doppelt so viel Soda als beim Fensterglas.

In der bedeutendsten französischen Spiegelfabrik von Saint-Gobin ist der Glassatz folgender Art:

300	Th.	sehr weißer Quarzsand,
100	„	trocknes kohlensaures Natron,
43	„	an der Luft zerfallener Aetzkalk,
300	„	Spiegelglasabfälle.

Auswahl und Reinigung des Materials erfordern die größte Sorgfalt, wenn das Glas so farblos und fehlerfrei ausfallen soll, wie es muß. Der Schmelzofen ist ganz ähnlich eingerichtet, wie der oben (§ 677) beschriebene; er muß aber stets mit Holz geheizt werden. Der Glassatz wird zuerst nach und nach in einen conischen Tiegel eingetragen; in 15 bis 16 Stunden ist er gefüllt, worauf man das Glas bei hoher Temperatur sich läutern läßt. Es wird dann mit kupfernen Kellen in kleine viereckige Häfen geschöpft, die neben dem großen Hafen aufgestellt sind. Man schließt nun die Oeffnungen wieder und läßt das Glas wieder ganz flüssig werden; es wird dann auf eine sehr glatte und vorher durch Bedecken mit glühenden Kohlen erhitzte Platte von Bronze ausgegossen und mit einer Walze gleichförmig ausgeplattet. Das erkaltete Spiegelglas wird wieder in den Ofen gebracht und langsam abgekühlt. Die zweckmäßig getheilte Platte wird nun polirt. Zu diesem Zwecke wird die Spiegelplatte mittelst Gyps auf einem steinernen Tische befestigt und mit Quarzsand mittelst einer anderen kleineren Platte abgerieben. Nach diesem Rauhschleifen oder Klarschleifen wird sie mit Wasser und Smirgel von stets feinerem Korn und zuletzt mit Colcothar und Wasser abgeschliffen.

2. Bouteillenglas.

§ 684. Da die Farbe des Glases hier gleichgültig ist, so leitet bei der Wahl des Materials nur die Billigkeit. Statt der reinen kohlensauren Alkalien wendet man deshalb Varecsoda oder Holzasche an; selbst ausgelaugte Asche, der sogenannte Aescher der Seifensieder, wird als ein Alkali lieferndes Material benutzt. Man wählt hiezu oft einen stark eisenhaltigen Sand, weil das Eisenoxyd das Glas leichtflüssiger macht. Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure ist im Bouteillenglase 2—3mal so groß, als der der vereinigten Basen.

Hier folgt die Zusammensetzung eines Bouteillenglases:

Eisenhaltiger Sand	100
Varec-Soda	40— 60
Holzasche	30— 40
Ausgelaugte Asche oder Aescher	150—180
Eisenhaltiger Thon	80—100
Glasscherben	100—150

Das Bouteillenglas ist sehr verschieden gefärbt: dunkelgrün von Eisenoxydul, gelbbraun von Eisenoxyd und Manganoxyd.

Die Oefen für Bouteillenglas enthalten gewöhnlich 6 Häfen der größten Art. Ersparniß von Brennmaterial erfordert rasches Schmelzen. Man füllt die Häfen ganz mit dem Glassatze und läßt bei verstärktem Feuer schmelzen und füllt dann vom Gemenge nach. In 7—8 Stunden sind die Häfen mit geschmolzenem Glas gefüllt. Sobald dann der Ofen zweckmäßig abgekühlt ist und das Glas die richtige Consistenz erlangt hat, wird das Glas sogleich verarbeitet.

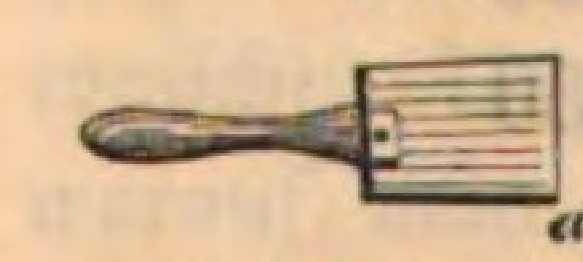
§ 685. Die erhitzte Pfeife wird in den Hafen getaucht, um möglichst viel Masse herauszunehmen, dann beständig in rotirender Bewegung erhalten, bis es nicht mehr fließt, worauf das Eintauchen und Drehen wiederholt wird, bis eine hinlängliche Masse

an der Pfeife sitzt. Diese wird auf der Eisenplatte (Fig. 391) durch Drehen zweckmäßig geformt, die an der Pfeife seitwärts sitzende Masse bei Zeiten mit dem Blech (Fig. 392) nach unten geschoben, worauf die Masse eiförmig (Fig. 406) aufgeblasen wird; durch gelindes Andrücken an den Rand der Marbel wird der Hals der Bouteille bezeichnet. Nachdem sie noch einmal wieder im Ofen erhitzt ist, wird sie in einer bronzenen oder irdenen konischen Form aufgeblasen (Fig. 407), man zieht sie dann wieder aus der Form und drückt mit einer kleinen Schaufel aus Eisenblech (Fig. 408) den Boden ein, während man die Flasche mit der Pfeife beständig dreht. Man bringt dann einen Tropfen Wasser auf den Hals der Flasche und erhitzt sie in einer kleinen Oeffnung der Mauer des Ofens; ein kleiner Schlag auf die Pfeife sprengt die Flasche rein von derselben ab.

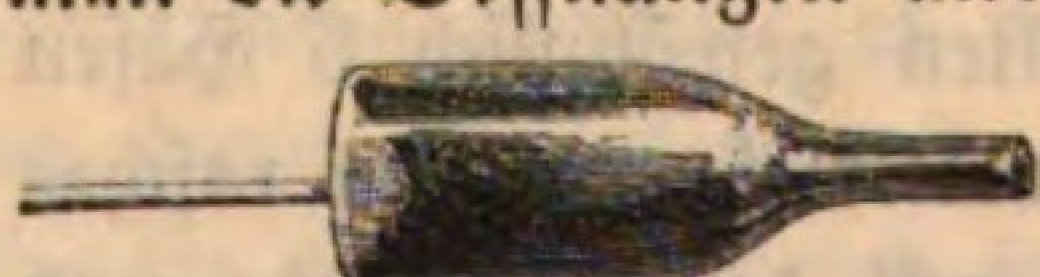

Fig. 406.


Fig. 407.

Die Flasche wird nun mit dem Boden an der Pfeife befestigt, um ihren Hals mittelst des Randkolbens ein Glasfaden gelegt (Fig. 409), die Flasche noch einmal im Ofen erhitzt, daß sich ihre Mündung mit einer Zange formen läßt und endlich in den Kühlofen gebracht; ein kleiner Stoß löst sie leicht von der Pfeife ab.


Fig. 408.

Wenn der Raum im Kühlofen vollgeschichtet ist, so schließt man die Oeffnungen und läßt langsam erkalten. Die Temperatur muß unter der Dunkelrothglühhitze bleiben. Die Kühlöfen neuerer Construction, die zu ununterbrochener Feuerung bestimmt sind, bestehen aus einer langen Galerie, die in der Mitte durch einen Heerd geheizt wird und an beiden Enden Thüren hat. Eine Eisenkette ohne Ende geht durch den Ofen; an ihr befinden sich kleine eiserne Schlitten, worauf die abzukühlenden Gegenstände liegen. Sie rücken von einem Ende bis zum andern auf solche Weise vor, daß sie im Ofen hinlänglich der nöthigen Hitze ausgesetzt sind.


Fig. 409.

3. Krystallglas.

§ 686. Das zu Luxusgegenständen verwandte Krystallglas muß sich durch sehr große Durchsichtigkeit, vollkommene Gleichartigkeit und Farblosigkeit auszeichnen, weshalb die Auswahl der Materialien die größte Sorgfalt verlangt. Seine Zusammensetzung ist in verschiedenen Fabriken verschieden; im Allgemeinen ist es aber ein Doppelsilicat von Kali und Bleioxyd. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Kieselsäure und dem der sämmtlichen Basen schwankt von 6 : 1 bis 9 : 1. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff des Kali und dem des Bleioxydes schwankt zwischen 1 : 1 und 1 : 2,5. Mit Zunahme des Gehaltes an Bleioxyd wächst die Dichtigkeit des Glases, so wie sein Lichtbrechungsvermögen sehr bedeutend; jedoch darf der Gehalt an Bleioxyd eine gewisse Grenze nicht überschreiten, weil das Glas sonst eine gelbe Farbe annimmt.

Man wählt hiezu den feinsten und reinsten Sand aus. Die Pottasche wird gereinigt. Statt des gewöhnlichen Bleioxydes, der Bleiglätte, die stets etwas metallisches Blei beigemengt enthält, wendet man nur ein sauerstoffreicheres Bleioxyd, die Mennige, an. Der Sauerstoff, den sie in der Hitze entwickelt, verhindert die Reduktion von Blei durch Staub oder Kohlentheilchen, die etwa in die Häfen gefallen sein könnten.

Der gewöhnliche Satz für Krystallglas ist:

300 Th. reiner Sand,
200 „ Mennige,
100 „ gereinigtes kohlensaures Kali.

Der Ofen wird mit Holz geheitzt, selten mit Steinkohlen; im letzteren Falle muß dann die Form der Glashäfen, um ihren Inhalt gegen den reducirenden russigen Rauch zu schützen, die von Fig. 410 sein; die Oeffnung des Hafens ist gegen das Arbeitsloch des Ofens gerichtet.

Das Krystallglas wird zum Theil durch Blasen geformt, zum Theil gegossen in Formen von Bronze oder selbst von nassem Holz.

§ 687. Die zu chemischen Zwecken benutzten Glasröhren, so wie die Haarröhrchen für Thermometer, werden auf folgende Art bereitet: Der Arbeiter formt einen hinlänglich dicken Knopf von Glasmasse an der Pfeife auf die früher beschriebene Art, und löst sie birnförmig auf (Fig. 411), und zwar weiter oder enger, je nachdem Röhren von größerer oder geringerer Weite, mit dickerer oder dünnerer Wand bereitet werden sollen. Ein anderer Arbeiter hält eine andere Pfeife mit einem weichen Glasknopfe an den Boden der aufgeblasenen Flasche (Fig. 412), worauf sich beide Arbeiter rasch von einander entfernen. So wird die Glasbirne in die Länge gezogen, wie dies Fig. 413 und 414 zeigen, und man erhält eine an den beiden Enden verdickte Glasröhre. Oft haben die so erhaltenen Röhren eine Länge von 30—40 Meter. Man sieht leicht ein, daß die so bereiteten Glasröhren in keinem Theile gleichen äußeren Durchmesser haben können, sondern daß dieser von der Mitte aus gegen die Enden zu stets größer werden muß; höchst selten findet man eine Röhre, die in einer etwas beträchtlichen Länge gleichen inneren Durchmesser hat.

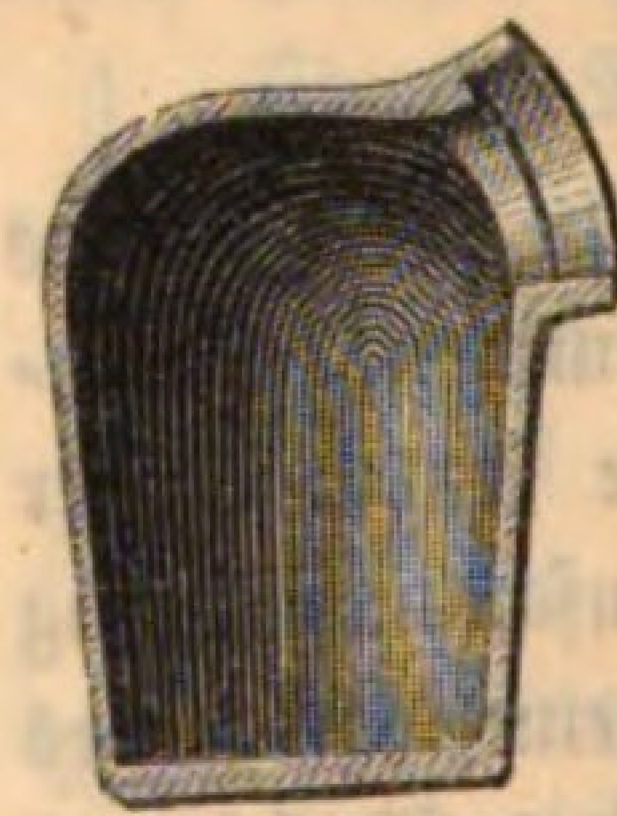


Fig. 410.



Fig. 411.



Fig. 412.



Fig. 413.



Fig. 414.

Fabrikation der optischen Gläser.

§ 688. Zu optischen Instrumenten wendet man zweierlei Glas an; das eine, das sogenannte Crown-glass, ist in seiner Zusammensetzung dem Böhmischen Glase ähnlich, das andere, das Flint-glass, ist eine Art von Krystallglas. Gleichartigkeit und Farblosigkeit sind bei diesen Gläsern im höchsten Grade nothwendig, so daß sowohl die Auswahl der Materialien, als auch die Läuterung des Glases ganz besondere Aufmerksamkeit erfordern.

Der Glassatz zum Flint-glass ist gewöhnlich:

100 Th. weißer Sand,
100 „ Mennige,
30 „ sehr reines kohlensaures Kali.

Die Dichtigkeit dieses Flintglases ist etwa 3,5. Ein stärker lichtbrechendes, doch schwach gelbliches Glas liefert folgende Mischung:

225 Th. weißer Sand,
225 „ Mennige,
52 „ kohlensaures Kali,
4 „ Borax,
3 „ Salpeter,
1 „ Mangansuperoxyd,
1 „ arsenige Säure,
89 „ Flintglasscherben von früheren Arbeiten.

Der Schmelzofen (Fig. 415) enthält nur einen bedeckten Tiegel. Der Glassatz wird nur in kleinen Portionen eingetragen und dabei jedesmal gewartet, bis die Masse im Tiegel ganz flüssig geworden ist. Nach 8—10 Stunden ist der Tiegel oder Hafen gefüllt. Bei verstärktem Feuer läßt man nun die Masse 4 Stunden lang schmelzen. Es wird nun ein hellrothglühender hohler Cylinder ab aus feuerfestem Thon in den Hafen eingeführt. Das obere Ende des wegen seines geringeren specifischen Gewichtes in der Glasmasse schwimmenden Cylinders wird gegen die Oeffnung des überwölbten Hafens gelehnt. Mittelst der auf dem Bock kl

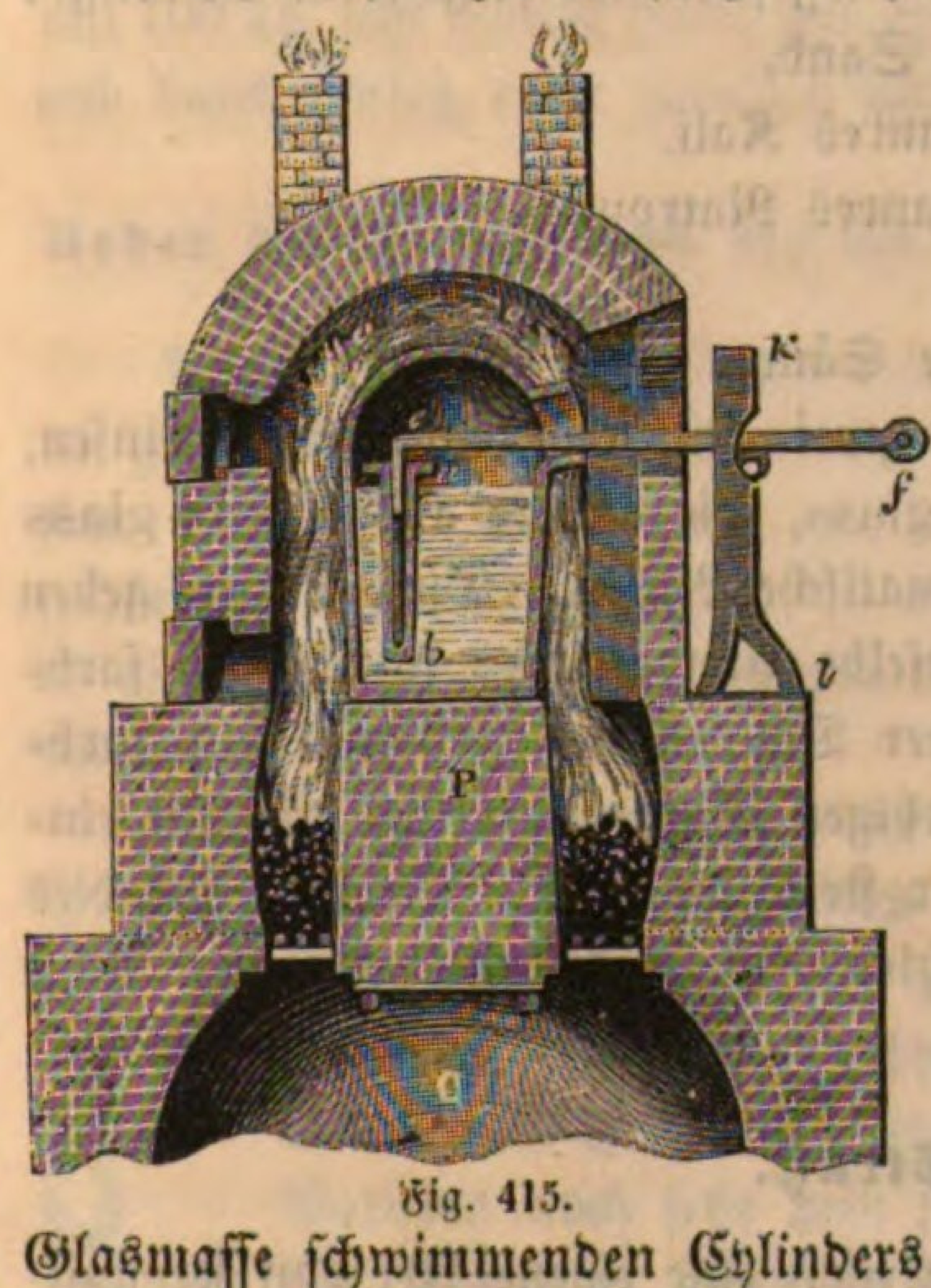


Fig. 415.

ruhenden, an einem Ende umgebogenen Eisenstange ef greift man nun, nachdem jenes Ende e rothglühend gemacht ist, in den offenen Thoncylinder und bewegt ihn nach allen Seiten im Hafen herum. Gleichartige Mischung und leichteres Entweichen aller eingeschlossenen Luftblasen wird dadurch bezweckt, aber nur nach öfterer Wiederholung erreicht. Man nimmt nun den Cylinder heraus und läßt den Ofen 8 Tage lang erkalten.

Der Hafen wird zerschlagen und die herausgenommene Glasmasse durch Anschleifen an verschiedenen Stellen geprüft, um über die Güte des Glases an den verschiedenen Stellen urtheilen zu können. Man zertheilt die Masse in mehr oder minder große Stücke, um streifige oder sonst mangelhafte Stellen zu beseitigen, da sich solche nicht wieder fortschaffen lassen. Die guten Stücke werden in einer Muffel wieder weich gemacht und mit eisernen Zangen zu kugelförmigen Massen vereinigt, die endlich in der Gießerei zu Linsen geformt und dann im Kühlofen abgekühlt werden.

Crown-glass wird ebenso dargestellt aus folgendem Gemenge:

120 Th. weißer Sand,
35 „ kohlensaures Kali,
20 „ kohlensaures Natron,
20 „ Kreide,
1 „ arsenige Säure.

Durch Verbindung von zwei passend geschliffenen Linsen, wovon die eine aus Crown-glass, die andere aus **Flint-glass** gemacht ist, erhält man achromatische Linsen. Diese Linsen geben allen farbigen Lichtstrahlen dieselbe Convergenz, so daß ein farbloses Object im Brennpunkt der Doppellinse wiederum ein farbloses Bild giebt, frei von farbigen Ringen, welche die mit einfachen Linsen erhaltenen Bilder stets umgeben. Freilich gilt dies doch nur für diejenigen Strahlen, die nicht viel von der Achse der Linse abweichen.

Straß.

§ 689. Man bereitet zuweilen eine eigene Art von Krystallglas, was eine große Dichtigkeit und ein ausgezeichnetes Licht-

brechungsvermögen besitzt; zweckmäßig geschliffen ähnelt es dem Diamant. Durch Färbung mit verschiedenen Metalloxyden erhält man daraus das Material für die künstlichen Edelsteine. Diese Art von Krystall, der Straß, erfordert die Anwendung des reinsten Materials und die sorgfältigste Läuterung. Gewöhnlich setzt man etwas Borax zu. Die Verarbeitung des Straß zu künstlichen Schmucksteinen hat jetzt eine bedeutende Ausdehnung gewonnen.

Email.

§ 690. Email oder Schmelz nennt man Gläser, die durch gewisse Zusätze undurchsichtig gemacht sind. Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure dient am häufigsten hiezu; aber auch arsenige Säure, phosphorsaurer Kalk, antimonsaures Antimonoxyd werden dazu angewandt. Das Glas dazu ist gewöhnlich ein leichtflüssiges Krystallglas. Man oxydirt in einem Flammofen eine Legirung von 15 Th. Zinn und 100 Th. Blei. Das so erhaltene zinnsaure Bleioxyd wird durch Schlämmen gereinigt. 100 Th. desselben werden mit 100 Th. sehr reinem Sand und 80 Th. kohlensaurem Kali gemengt und durch Zusatz einer gewissen Menge eines Metalloxydes gefärbt.

Ueber die Fehler und die Veränderungen des Glases.

§ 691. Wie wir gesehen haben, wird alles Glas, nachdem es geblasen ist, noch einmal im Ofen erhitzt und darauf langsam abgekühlt. Wenn dies gar nicht oder auch nicht mit der gehörigen Sorgfalt geschieht, so wird das Glas so spröde, daß es oft bei der geringsten Temperaturveränderung oder Erschütterung zerspringt.

Im höchsten Grade zeigen die sogenannten Glasthränen diese Sprödigkeit; wenn man nämlich geschmolzenes Glas in kaltes



Fig. 416.

Wasser tröpfeln läßt, so erhält man lang zugespitzte Tropfen, die ganz plötzlich erkaltet sind (Fig. 416). Die äußere Fläche ist schon erstarrt, während die inneren Partieen noch sehr heiß sind; sie behält deshalb nahezu das Volumen, was sie im flüssigen Zustande einnahm. Die inneren Theile werden nun nach dem Erkalten in einem ab-

normen Zustande erhalten durch Oberflächentheile, und sobald dieser Widerstand der Oberfläche an einer Stelle überwunden ist, zerspringt das Ganze mit Geräusch zu Staub.

Das leichte Zerspringen des rasch abgekühlten Glases wird oft benutzt, um das Glas nach einer gewissen Richtung zu sprengen.

§ 692. Wenn das Glas längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so verliert es durch Verflüchtigung eine merkliche Menge seines Alkali und wird dadurch schwerflüssiger; auch erlangt es dadurch die Eigenschaft, bei langsamer Abkühlung zu krystallisiren. Auf dem Boden von nicht gebrauchten Glashäfen, die lange im Ofen gestanden haben und langsam abgekühlt sind, finden sich oft Glasmengen von ganz krystallinischer Struktur, oder man sieht krystallinische Kerne in einer noch ganz glasigen Masse. Die krystallinischen Theile zeigen sich stets ärmer an Alkali als die glasigen. Diese Veränderung des Glases, das Undurchsichtigwerden, kann sich aber schon weit unter dem Schmelzpunkte einstellen. Wenn man eine gewöhnliche Bouteille mehrere Tage im Ofen in einer Temperatur, nahe vor dem Erweichen erhält und nun langsam erkalten läßt, so hat die Bouteille ihre Durchsichtigkeit ganz verloren und sieht ganz wie Porcellan aus. Dies sogenannte entglas'te Glas ist viel schwerflüssiger als vorher. Man hat dies sogar benutzt, um geblasene Glassachen durch die Entglasung schwerer schmelzbar zu machen. Damit die Sachen in der Hitze ihre Form nicht verlieren sollten, füllte man sie innen und umgab man sie außen mit Sand. Es ist dies das sogenannte Reaumürsche Porcellan. Es könnte für verschiedene Gefäße und Röhren für Laboratorien von Wichtigkeit sein, man hat jedoch diese Fabrikation aufgegeben.

§ 693. Das an Alkali reiche Glas erleidet an feuchter Luft eine Veränderung. Es wird an der Oberfläche rauh und bekommt eine Menge kleiner Spalten. Oft überzieht sich die ganze Oberfläche mit einer äußerst dünnen Haut von dem veränderten Glase, wodurch dieselben schönen Regenbogenfarben hervorgerufen werden, wie durch einen Tropfen Oel, der sich über eine große Wasserfläche ausgebreitet hat, oder wie an einer Seifen-

blase. Diese Veränderung beruht darauf, daß die Oberfläche des Glases mit der Länge der Zeit durch Einwirkung des Wassers einen Theil seines Alkali verliert. Glasstücke, die lange in feuchtem Boden gelegen haben, zeigen sich oft ganz aufgetrieben und blättrig, ähnlich der Perlmutter.

Die Bearbeitung des Glases im Laboratorium.

§ 694. Verschiedene Gegenstände fertigt der Chemiker im Laboratorium selbst an aus käuflichen Glasröhren. Man bedient sich dabei einer Oellampe mit einem Gebläse, der sogenannten Glasbläser- oder Emallir-Lampe. Die Lampe (Fig. 417) wird aus Eisenblech gemacht; sie ist mit einem nicht zu dünnen Dochte aus Baumwollengarn versehen, der nur wenig aus dem Oele hervorragt. Der Blasebalg wird mit dem Fuße in Bewegung gesetzt. Die Spitze, durch die der Wind ausströmt, ist horizontal und vertikal beweglich. Auch hat man wohl Spitzen von verschieden weiter Mündung. Hat man ein Bleiglas zu bearbeiten, so muß man, um die Flamme oxydirend zu machen, eine größere Menge Luft in dieselbe einströmen lassen, wozu eine weitere Spitze nützlich ist. Wirkte die Flamme reducirend, so würde das Glas durch Reduction von Bleioxyd zu metallischem Blei an der Oberfläche geschwärzt werden. Um das Zerspringen des Glases durch zu plötzliches Erhitzen zu vermeiden, nähert man das Glas nur allmählig der heißesten Gegend der Flamme.

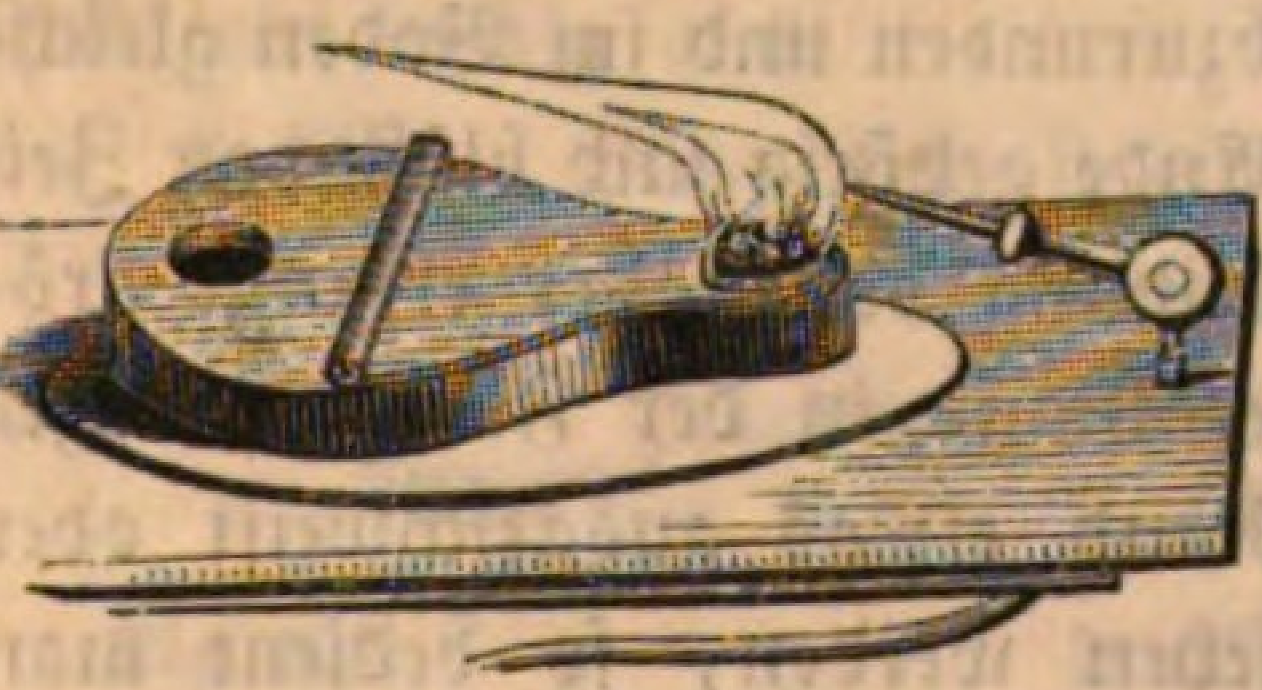


Fig. 417.

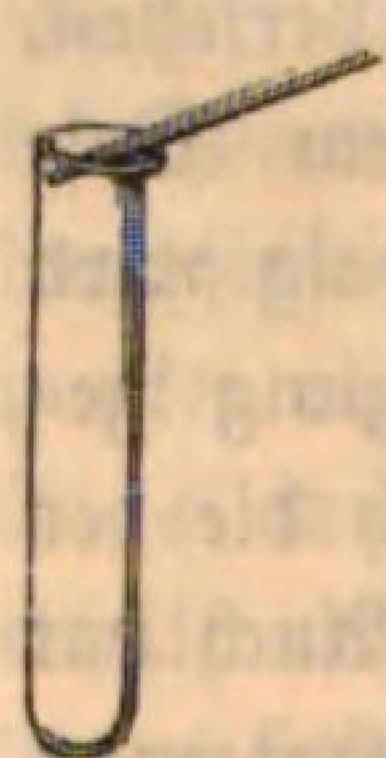
§ 695. Um ein Rohr zu biegen, erhitzt man eine Strecke von 3—4 Centimeter der Röhre zu beiden Seiten des Punktes, wo man sie biegen will, wobei man sie beständig dreht, um sie allseitig gleich stark zu erhitzen. Wenn das Glas soweit erweicht ist, daß es sich durch einen leichten Druck biegen läßt, so biegt man das Rohr zuerst an einer Stelle nur wenig, darauf erhitzt man die Stelle dicht daneben und vertheilt so die Biegung besser

über eine gewisse Strecke. Eine Weingeistlampe ist zu dieser Arbeit noch zweckmäßiger, als die Gebläselampe, vor der das Glas leicht zu weich wird.

§ 696. Um ein Rohr an einem Ende zu schließen, nimmt man ein langes Glasrohr, erhitzt dieses vor der Lampe an dem Punkte, wo es geschlossen werden soll, unter beständigem Drehen. Wenn das Glas gut erweicht ist, so zieht man an beiden Enden gelinde unter beständigem Drehen. Das Rohr wird dadurch wie Fig. 418 ausgezogen. Man richtet die Spitze der Flamme auf den Punkt a und zieht so die beiden geschlossenen Röhren von einander. Um das geschlossene Ende der Röhre abzurunden und im Boden gleichförmig zu machen, erhitzt man dies Ende gehörig und bläst von Zeit zu Zeit hinein. Die Mündung der Röhre erlangt größere Festigkeit, wenn der Rand in der Flamme abgerundet wird; soll der Rand etwas ausgeschweift oder mit einem Schnabel versehen werden, so bedient man sich eines Eisenstäbchens (Fig. 419), womit man sich den Rand beliebig formt.



Fig. 418.


Fig. 419.

Bisweilen muß aber ein Rohr an seinem Ende geschlossen werden: man erhitzt dieses dann vor der Lampe zum Rothglühen und hält daran ein anderes ebenfalls rothglühendes Stück Glasrohr. Das so gelöthete und verlängerte Rohr kann dann, wie vorher, ausgezogen und am Ende geschlossen werden.

§ 697. Wenn ein kleines Glasrohr cd (Fig. 420) an das Ende eines weiteren Rohrs ab zu löthen ist, so zieht man das weitere Rohr vor der Lampe soweit aus, daß dessen Weite der des anzulöthenden dünneren Rohrs gleich kommt. Das Rohr ab muß nun am Punkte b der ausgezogenen Stelle, wo es mit dem engeren Rohre gleichen Durchmesser hat, dadurch geschlossen werden, daß man den Punkt b in der Spitze der Flamme unter beständigem Drehen erhitzt. Ist das Ende geschlossen, so erweicht



Fig. 420.

man es von neuem und bläst es zu einer dünnen Kugel auf, die zuletzt platzt. Mittelst einer Feile nimmt man die Kugelwände weg, bis am Ende nur ein schmaler erweiterter Rand stehen bleibt. Ebenso bereitet man das Ende c des engeren Rohrs vor. Nun erhitzt man unter beständigem Drehen die beiden Enden der Röhren b und c in der Flamme; das Ende a wird vorher mit einem Kork geschlossen. Wenn beide Enden gut erweicht sind, so drückt man die Ränder genau gegen einander, worauf man noch fortfährt, die Löthstelle ringsum sehr gleichförmig zu erhitzen, wobei man von Zeit zu Zeit etwas in die Oeffnung des kleinen Rohrs bläst, um ein Einsinken an der Löthstelle zu vermeiden. Um dann die Erweiterung zu beseitigen, zieht man das Rohr an der Löthstelle ein wenig aus.

§ 698. Bisweilen ist ein enges Rohr cd (Fig. 422) seitlich auf ein weites Rohr ab zu löthen. Man richtet dann die Spitze der Flamme auf den Punkt e des Rohrs ab (Fig. 421); durch zweckmäßige Richtung des Gebläserohrs macht man dabei die Flamme so spitz als möglich. Wenn das Glas bei e gehörig erweicht ist, so hält man eine erhitzte Glasspitze daran und zieht aus. So bildet man am Rohr ab eine seitliche Spitze ef; sie wird geschlossen, die Oeffnung bei k mit etwas Wachs verschlossen, und die Spitze ef nun noch einmal erhitzt, wobei sie sich etwas dicker zusammenzieht, dann bläst man stark in die Oeffnung bei l, wodurch in ef eine Kugel aufgeblasen und zuletzt zersprengt wird. Der Rand wird abgefeilt, wie vorher, bis zu der in Fig. 422 gezeichneten Form. Die Oeffnung l wird nun auch mit Wachs geschlossen und auf den erweichten Rand bei e der erhitzte Rand c des kleinen Rohrs cd gelöthet. Da man das Ganze hier nicht so wie vorher drehen kann, um die Löthstelle ringsum gleich stark zu erhitzen, so muß man zur Entfernung des Wulstes nach und nach die einzelnen Stellen erhitzen und von Zeit zu Zeit durch d etwas blasen.

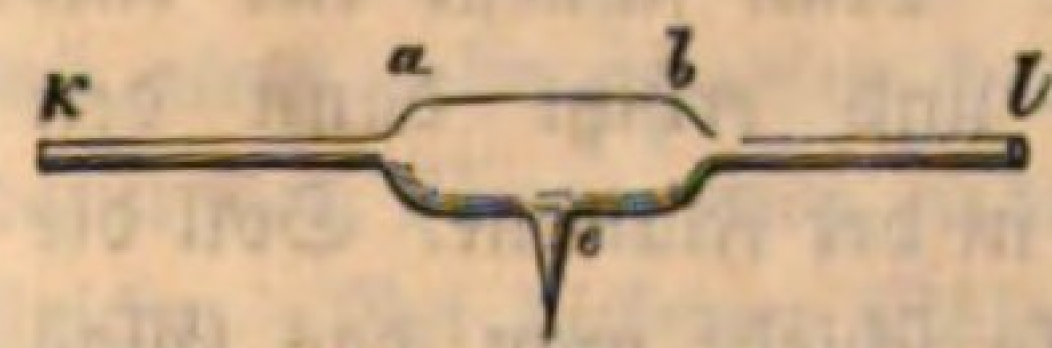


Fig. 421.

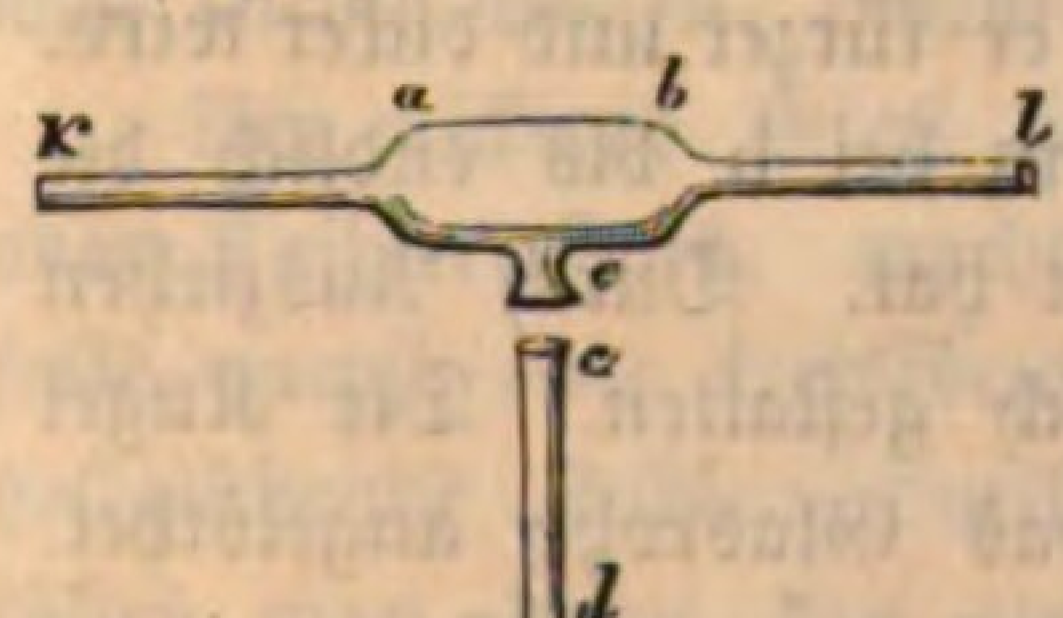


Fig. 422.

§ 699. Soll am Ende eines Glasrohrs eine Kugel aufgeblasen werden, so schließt man das Rohr an diesem Ende vor der Lampe und verdickt durch längeres Erhitzen das Glas so weit, daß sich dort genug Glasmasse angehäuft findet, um daraus die Kugel genügend dickwandig blasen zu können. Wenn diese Masse gehörig erweicht ist, so bläst man gelinde in das Rohr, um die Masse allmählig gleichförmig auszudehnen. Man erhitzt dann von neuem sehr gleichförmig und bläst unter beständigem Drehen langsam auf, bis die Kugel die gewünschte Dimension erlangt hat. Soll die Kugel an einem engen und dünnen Glasrohre von etwas beträchtlicher Größe sein, so bläst man sie lieber aus einem Stücke eines stärkeren Glasrohrs und löthet sie nachher auf das Ende des engeren Rohrs. Hiezu zieht man ein weiteres Rohr an zwei Stellen (Fig. 423) aus und verfährt dann, wie früher (§ 696). Man schließt das eine Ende a und erhitzt dann den Theil A in der Flamme. Soll die Kugel bedeutenden Durchmesser haben, so schiebt man das Glas des Theiles A etwas zusammen, so daß er kürzer und dicker wird. Unter beständigem Drehen bläst man dann bei b bis endlich die Kugel die nöthigen Dimensionen erlangt hat. Durch Ausziehen der Kugel kann man sie mehr elliptisch gestalten. Die Kugel wird hierauf wie früher (§ 697) an das Glasrohr angelöthet. Um nun die Kugel von der Spitze zu befreien, worin sie am einen Ende ausläuft, bringt man diese in die Spitze der möglichst spitz verlängerten Flamme und zieht sie so ab. Man erweicht den zurückgebliebenen Knopf noch einmal und sucht ihn durch schwaches Blasen zu zertheilen.



Fig. 423.

§ 700. Um am einen Ende des Glasrohrs einen Trichter anzubringen, löthet man auf das Ende des Rohrs ein ausgezogenes Kugelrohr (§ 699), wie es Fig. 424 zeigt; die Spitze a b wird abgezogen (Fig. 525) und der Theil a nebst dem Kugelende erhitzt; wenn sie hinreichend erweicht sind, so bläst man sehr stark in das Rohr; man erhält dadurch eine zweite unregelmäßige Kugel (Fig. 426) an der ersten. Man bricht und feilt sie ab (Fig. 427), so daß nur ein gehöriger Rand stehen bleibt, den

man vor der Lampe abrundet und mit einem Metallstabe passend ausweitet (Fig. 428).



Fig. 424.



Fig. 425.



Fig. 426.



Fig. 427.

Die kleinen Glaskölbchen, worin man flüchtige Flüssigkeiten zur Analyse (§ 269) abwägt, werden, wie in § 699 angegeben ist, erhalten, nur bläst man sie aus engen dünnen Röhren.



Fig 428.

§ 701. Um ein Glasrohr an einer bestimmten Stelle abzusprengen, ritzt man es dort ringsum mit einem Feuerstein oder mit einer sehr scharfen dreikantigen Feile. Indem man das Rohr dann der Länge nach zieht, zerspringt es genau nach dem Feilstriche. Bei dickeren Röhren muß man das Rohr gleichzeitig etwas seitlich biegen, indem man es der Länge nach zieht.

Um dickeres Glas zu sprengen, wie z. B. einen Retorten- oder Kolben-Hals, macht man an der bestimmten Stelle ebenfalls zuerst eine kreisförmige Ritze und hält auf diese eine spitze hellglühende Kohle; durch allmähliges Vorrücken mit der Kohle führt man dann den entstandenen Sprung dem Feilstriche nach um den Hals herum.

Bei sehr dicken Glaswänden reicht das vorige Verfahren oft nicht aus, um sie zu sprengen. Man umwickelt dann den Cylinder oder das Rohr zu beiden Seiten der Stelle, wo gesprengt werden soll, fest mit Bindfaden; um diese Stelle, die nur soweit frei gelassen ist, daß sich eine starke Schnur zwischen den beiden Umwickelungen auf dem Glase bewegen kann, legt man einen starken Bindfaden herum und zieht rasch abwechselnd an beiden Enden dieser Schnur. Die Reibung bringt eine bedeutende Temperaturerhöhung hervor; läßt man dann einen Tropfen kaltes Wasser auf die Schnur fallen, so springt das Glas an der erhitzten Stelle scharf ab.

Gefärbte Gläser und Glasmalerei.

§ 702. Das Glas löst im Schmelzen die meisten Metalloxyde auf, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, oft nimmt es dabei sehr schöne Farben an; in manchen Fällen sind jedoch besondere Vorsichtsmaßregeln nöthig, wenn die Farbe schön entwickelt und gut erhalten werden soll.

Eisenoxydul FeO färbt das Glas dunkel bouteillengrün, Eisensesquioxyd, Fe^2O^3, dagegen gelb. Kupferoxyd, CuO und Chromoxyd, Cr^2O^3, geben grüne Gläser, doch von verschiedenen Nüancen. Kobaltoxyd, CoO, giebt ein schön blaues Glas. Mangansesquioxyd, Mn^2O^3 färbt es violett. Ein Gemenge von gleichen Theilen Kobaltoxyd und Eisenoxyd färbt es schwarz. Kupferoxydul, Cu^2O, färbt das Glas sehr schön roth, aber so intensiv, daß das Glas seine Durchsichtigkeit fast gänzlich verliert, sobald der Gehalt an Kupferoxydul auf einige Procente steigt.

Mengt man sehr fein gepulvertes Krystallglas mit sehr wenig Zinnoxyd und tränkt die Masse mit einer passend verdünnten Lösung von Chlorgold, so giebt die getrocknete Masse beim Schmelzen ein schön purpurrothes Glas.

Wenn sich das färbende Metalloxyd im Ofen etwa zu einem anders oder gar nicht färbenden niedrigeren Metalloxyde reduciren könnte, so setzt man dem Gemenge etwas Salpeter zu, wie z. B. beim Mangansesquioxyde.

Ein schön gelbes Glas erhält man durch Zusatz von Kienruß zu einem Glassatze für gewöhnliches weißes Glas; je nach der Menge dieses Zusatzes variirt die Farbe vom Hellgelb bis zum tiefen Rothgelb.

§ 703. Um helle Gläser von solchen Metalloxyden zu erhalten, die das Glas sehr intensiv färben, wendet man plattirtes Glas an, d. h. man legt auf eine Platte des intensiv gefärbten Glases eine Platte von farblosem Glas; je nach der relativen Dicke der gefärbten und der farblosen Glasschicht fällt dann die Farbe des Ganzen heller oder dunkler aus. Man bereitet diese plattirten Gläser auf folgende Weise: Man hat im Ofen zwei

Häfen, den einen mit farblosem, und den anderen mit gefärbtem Glase. Der Glaser nimmt anfangs eine geeignete Menge der farblosen Glasmasse an die Pfeife; sobald diese etwas Festigkeit erlangt hat, taucht er die Masse in das farbige Glas, bis der Ueberzug hinlänglich dick ist. Das Ganze wird dann wie früher aufgeblasen (§ 688). Man erhält so Cylinder oder Platten, die auf der inneren Fläche farbloses Glas, auf der äußeren aber gefärbtes Glas zeigen.

Als Farben für Glasmalerei dienen gefärbte sehr leichtflüssige Gläser, die zu unfühlbarem Pulver zerrieben sind. Für die meisten Oxyde dient ein Glas aus 2 Th. Quarz, 2½ Bleioxyd und 1 Th. Wismuthoxyd. Da die färbende Kraft einiger Oxyde bei Gegenwart jener Oxyde von Blei und Wismuth im Glase wesentlich verändert wird, so wendet man in diesen Fällen einen Glassatz aus 2 Th. Quarz, 1½ Th. geschmolzenem Borax, ¼ Th. Salpeter und ¼ Th. kohlensaurem Kalk an. Man schmilzt die Gläser in Muffelöfen mit dem färbenden Metalloxyde zusammen. Das erhaltene Glas wird in ein unfühlbares Pulver verwandelt und mit etwas Terpenthin angerieben und so zum Malen gebraucht. Das bemalte Glas wird dann bis zum Schmelzen des aufgetragenen farbigen Glases in einer Muffel erhitzt, jedoch darf das Glas, auf dem gemalt ist, nicht zur Erweichung kommen.

Gewöhnlich werden die Glasgemälde aus Glasstücken zusammengesetzt, die in ihrer Masse gefärbt sind, auf deren einer Fläche die Conturen und Schatten aufgemalt sind. Die verschiedenfarbigen Glasstücke werden dann gehörig verbunden durch kleine Bleiplättchen, und die so gebildeten Scheiben erhalten Formen, welche zu den Conturen der Zeichnung am besten passen. Die bemalte Fläche wird dann nach außen gerichtet, so daß man sie durch das farbige Glas sieht.

Auf Email werden die Theilstriche und Ziffern der Zifferblättchen ganz ähnlich wie auf Glas aufgetragen.

Analyse des Glases.

§ 704. Wir wollen annehmen, das Glas enthielte Kieselsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd.

5 Gr. Glas zu einem unfühlbaren Pulver gerieben, werden mit 15 Gr. reinem kohlensauren Natron innig gemengt und in einem bedeckten Platintiegel über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Schmelzen des Natrons erhitzt, wobei man zweckmäßig den Tiegel zu besserer Erhitzung mit einem kleinen Dom von dünnem Eisenblech umgiebt, der ein paar Centimeter über den Tiegel emporragt, und bewirkt, daß die Flamme den Tiegel von allen Seiten umspielt. Man erhält das kohlensaure Natron wenigstens 20 Minuten im Schmelzen. Ist der Tiegel ziemlich dickwandig, so gießt man die hinlänglich geschmolzene Masse auf ein kaltes großes Platinblech aus; ist der Tiegel dagegen dünn genug, so läßt sich der erstarrte Kuchen durch schwaches Drücken und Biegen der Tiegelwand leicht ablösen und fast ganz vollständig herausschütten; der Tiegel wird dann mehrmals mit Wasser, was mit Salpetersäure angesäuert ist, nachgespült. Die geschmolzene Masse übergießt man in einer Porcellanschaale zuerst mit wenig reinem und dann mit dem sauren Wasser, was zum Auswaschen des Tiegels diente, worauf man die Schaale entweder mit einem umgekehrten Glastrichter so bedeckt, daß die kleinen Tröpfchen, die durch die entweichende Kohlensäure emporgesprützt werden, nicht verloren gehen, sondern an der inneren Trichterwand herab wieder in die Schaale fließen, oder mit einem concaven Glasscherben, den man aus einem Kolben oder aus einer Retorte gesprengt hat. Allmählig setzt man dann Salpetersäure bis zum Ueberschusse hinzu und verdampft nach hinlänglicher Einwirkung der Säure das Ganze über dem Wasserbade völlig zur Trockne. Die trockne Masse benetzt man mit ein Paar Tropfen Wasser und übergießt sie dann mit heißer ziemlich verdünnter Schwefelsäure. Wenn man dann erkennt, daß nach längerem Stehen in der Wärme alles bis auf die Kieselsäure gelöst ist, so

filtrirt man diese ab, wäscht sie mit warmem Wasser rein aus, glüht und wägt sie.

Durch die Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, wobei die Lösung zuletzt zum Kochen erhitzt wird, während noch Gas durchgeht, um die Abscheidung des Schwefelbleis zu befördern. Das abfiltrirte und gut ausgewaschene Schwefelblei wird mit dem Filter in einem Platintiegel verbrannt, hierauf mit etwas Salpetersäure und ein wenig Schwefelsäure benetzt, um alles Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln und endlich zum Rothglühen erhitzt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Bleioxydes ergiebt sich der Gehalt des Glases an Bleioxyd.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, wodurch Thonerdehydrat, Schwefeleisen und Schwefelmangan gefällt werden. Den abfiltrirten und mit Wasser, dem etwas Ammoniumsulfhydrat zugesetzt ist, ausgewaschenen Niederschlag löst man noch feucht in Chlorwasserstoffsäure auf; die Scheidung der drei Oxyde kann dann nach dem (§ 659) beschriebenen Verfahren ausgeführt werden.

In der Lösung sind nun noch Kalk, Magnesia und die Alkalien enthalten. Durch Kochen und nachherigen Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure entfernt man das Ammoniumsulfhydrat, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt mit oxalsaurem Ammoniak allen Kalk, als oxalsauren Kalk, wobei die Magnesia vermöge der anwesenden Ammoniaksalze in Lösung bleibt (§ 589).

Die Lösung wird nun stark eingedampft, mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt und völlig eingetrocknet, um alles Ammoniak zu verjagen. Man nimmt den Rückstand in Wasser auf, dabei bleibt die kohlensaure Magnesia unlöslich zurück.

§ 705. Nach dem eben beschriebenen Verfahren werden die Bestandtheile sämmtlich bestimmt bis auf die Alkalien, zu deren Bestimmung ein besonderes Verfahren nöthig ist. Man löst das Glas in Fluorwasserstoffsäure auf, die, weil sie sich schwer aufbewahren läßt, hiezu lieber jedes Mal frisch bereitet wird. Hiezu bedient man sich einer kleinen Platinretorte, die aus zwei Stücken (Fig. 429) besteht, ähnlich wie die (§ 204, Fig. 228) früher

beschriebene bleierne Retorte; nur greift der Obertheil, der Helm, mit glattem Rande dicht schließend in die untere Halbkugel ein.

In dieser unteren Schaale wird der sehr fein gepulverte Flußspath mit Schwefelsäure zum dünnen Brei angemengt. Andererseits thut man 5 Gr. äußerst fein gepulvertes Glas in einen großen Platintiegel, worin es mit etwas Wasser übergossen wird. Der Tiegel wird mit einem Platinblech bedeckt, worin sich zwei Löcher befinden; durch das eine taucht der Hals der Retorte eben unter die Oberfläche des Wassers oder statt des Halses ein auf den Hals dicht schließend passendes Platinrohr; durch das andere Loch steckt man einen Platinspatel, um das Glaspulver bisweilen

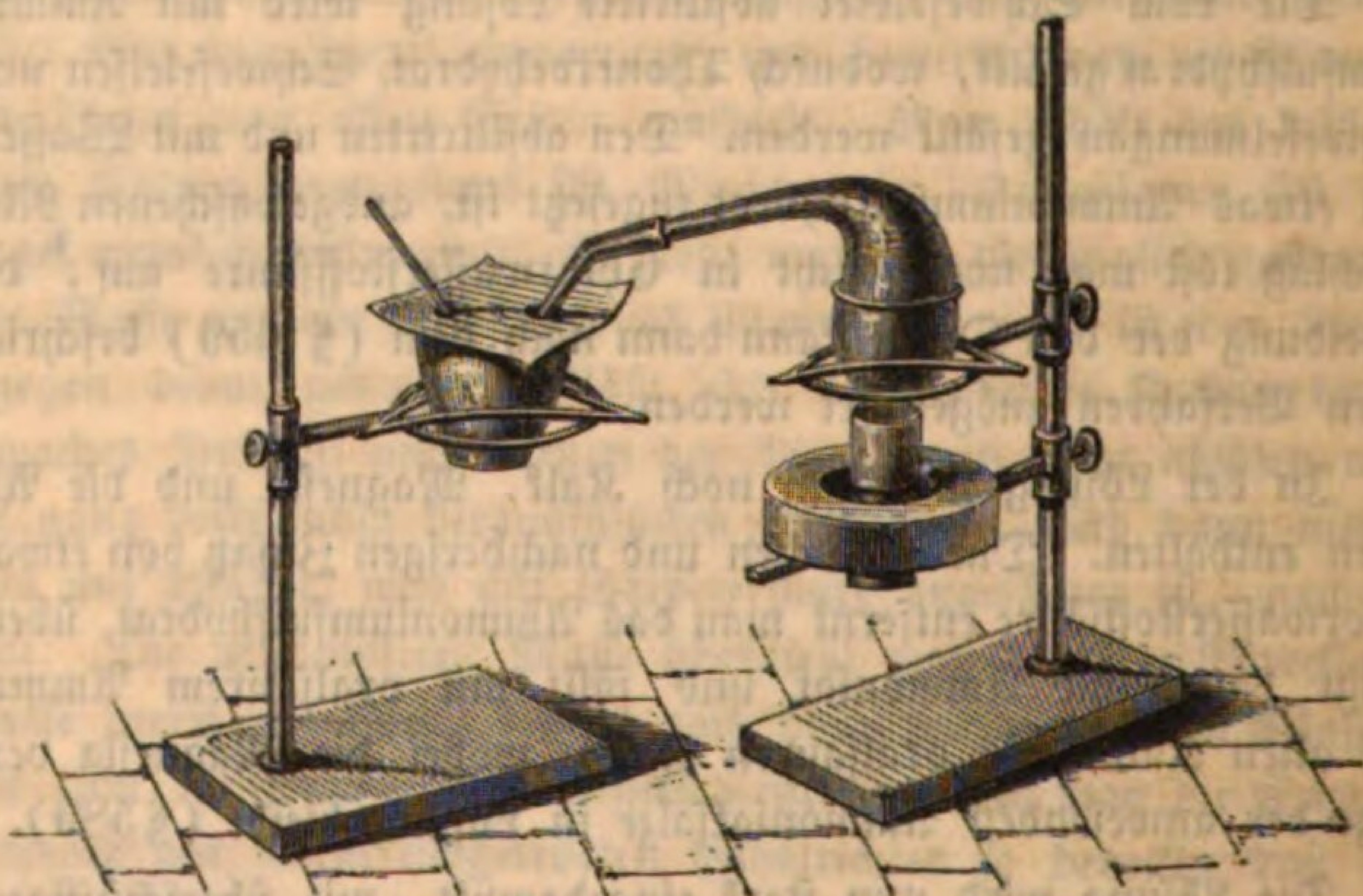


Fig. 429.

aufzurühren. Bei mäßigem Erwärmen der Retorte beginnt dann die Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure; diese löst sich im Wasser des Tiegels und schließt das Glas unter Entwickelung von Fluorkieselgas auf. Wenn das Glas vollständig aufgeschlossen ist, so verdampft man vorsichtig im Platintiegel zur Trockne, übergießt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und trocknet wiederum beinahe ganz ein. Nachdem so alle Fluorwasserstoffsäure entfernt ist, nimmt man die rückständigen schwefelsauren Salze in Wasser auf; dabei bleibt schwefelsaures Bleioxyd nebst etwas

Kieselsäure zurück. Aus der filtrirten Lösung fällt man durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und einen Theil der Magnesia und des Manganoxydes; dies letztere wird durch Zusatz von etwas Ammoniumsulfhydrat vollständig abgeschieden. Die filtrirte Lösung, worin sich alle Alkalien, einige Magnesia und Ammoniaksalze befinden, wird eingetrocknet. Der Rückstand wird durch starkes Rothglühen von den Ammoniaksalzen befreit und die rückständigen wasserfreien Salze gewogen. Man löst sie in Wasser auf und fällt mit Platinchlorid das Kali (vergl. § 527). Aus der Lösung scheidet man das überschüssig zugesetzte Platin durch Ammoniumsulfhydrat ab, und fällt nun die Magnesia mit phosphorsaurem Ammoniak (§ 592). Die Trennung des Kali vom Natron gelingt noch genauer, wenn man aus der letzten Lösung, welche die Alkalien nebst Magnesia als schwefelsaure Salze enthält, alle Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt und das überschüssige Chlorbaryum wiederum durch etwas kohlensaures Ammoniak ausfällt. Die vom schwefelsauren und vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung wird eingetrocknet und durch sehr schwaches Glühen von Salmiak befreit; der Rückstand wird in möglichst wenig heißem Wasser aufgelöst und mit etwas reinem, feingeschlämmten rothen Quecksilberoxyde gemengt, zur Trockne verdampft und geglüht. Dabei zersetzt sich das Chlormagnesium mit dem Quecksilberoxyde in Quecksilberchlorid, was sich nebst dem überschüssig zugesetzten Quecksilberoxyde verflüchtigt, weshalb man dies wegen der giftigen Dämpfe unter einem gut ziehenden Rauchfange ausführen muß. Wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so lösen sich Chlorkalium und Chlornatrium auf, die sich nun als Chlormetalle genauer durch Platinchlorid trennen lassen (§ 527), als die schwefelsauren Alkalien. Die Magnesia bleibt, als unlöslich in Wasser, zurück und wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Das Natron ergiebt sich aus dem Verluste, wenn man die Magnesia und das Kali, als schwefelsaure Salze berechnet, von dem Gesammtgewichte der schwefelsauren Salze abzieht.

Ueber Fabrikate aus gebranntem Thon.

§ 706. Der reine Thon, sowie auch verschiedene Gemenge desselben mit Sand und anderen erdigen Substanzen bilden mit Wasser mehr oder weniger plastische Massen, die nach dem Trocknen und Erhitzen feste Massen bilden. Wir wollen die sehr mannigfaltigen Fabrikate, die durch das Brennen der verschiedenen Thonarten erhalten werden, hier unter dem Namen der irdenen Waaren zusammenfassen.

Der gebrannte Thon, wie auch schon der stark getrocknete, haftet stark an der Zunge; diese Eigenschaft beruht darauf, daß die Masse von einer Menge kleiner Haarröhrchen-Kanäle durchzogen ist, die die Feuchtigkeit der Zunge rasch einsaugen, so daß diese fest an den Thon geklebt wird. In Folge dieser Porosität lassen Thongefäße das Wasser durch ihre Wände hindurch. Um sie wasserdicht zu machen, überzieht man sie mit der sogenannten Glasur, einem Ueberzuge, der weder von Wasser aufgelöst, noch davon durchdrungen wird. Bei feineren irdenen Waaren, wie beim Porzellan besteht die Glasur stets aus einer glasigen Masse, die in ihrer Zusammensetzung mit der Masse selbst große Aehnlichkeit hat; sie muß zwar nicht sehr leichtflüssig sein, aber doch früher schmelzen, ehe die Masse selbst in Folge von Erweichung ihre Form verlieren kann. Die Glasur dringt dann so tief in die Masse, daß man die Grenze zwischen beiden auf einem Bruchstücke nicht bestimmen kann. Um dies zu erreichen, ist aber eine hohe Temperatur, also viel Brennmaterial erforderlich; demnach kann eine derartige Glasur nur bei den theureren feineren Waaren, nicht aber bei den gewöhnlichen Waaren angewandt werden.

Das Material zum Porzellan muß sehr sorgfältig ausgewählt und vorbereitet werden; die Masse bleibt nach dem Brennen farblos, auch die Glasur kann farblos bleiben. Die gewöhnlichen Töpferwaaren dagegen, die aus unreinem, oft sehr eisenhaltigen Thon gemacht werden, nehmen beim Brennen eine ziegelrothe Farbe an und man pflegt sie mit einer undurchsichtigen dunkeln

Glasur zu überziehen, die als eine getrennte Schicht die Masse überzieht, ohne in sie einzudringen.

Bei dem reinen Thon ist die Plasticität zwar am ausgezeichnetsten, aber die Masse zieht sich beim Brennen auch am meisten zusammen; die Folge dieses sogenannten Schwindens der Masse beim Brennen ist, daß sich die Gegenstände im Ofen verziehen und auch Risse bekommen. Um diesem abzuhelfen, setzt man dem Thon eine andere Substanz zu, die im Allgemeinen Cäment genannt wird. Da der reinere und sehr plastische Thon fetter Thon heißt, so nennt man jene Versetzung des fetten Thons mit einem Cämente das Entfetten. Für gewöhnliche Töpferwaaren dient Quarzsand als Cäment; auch gemahlene Ziegelsteine und dergl. dienen dazu. Mit der Verminderung der Plasticität nimmt die Leichtigkeit der Bearbeitung ab, dagegen die Porosität zu; ein wasserdichter Ueberzug wird hier also um so nothwendiger.

Wird der Thon mit einer Substanz gemengt, die bei der Temperatur zu schmelzen beginnt, bei der der Thon gebrannt wird, so erhält man nach dem Brennen eine durchscheinende Masse. Da die Schmelzung nur die zugesetzte Substanz und nicht den Thon ergriffen hat, so ist dann die Form der gebrannten Waaren beim Brennen nicht verändert. Beim Brennen wird die Masse dicht und hart, so daß man keiner Glasur mehr bedürfte, um sie wasserdicht zu machen. Indessen bringt man sie hier doch gewöhnlich an, sowohl um den Sachen ein besseres Ansehn zu geben, als auch um ihre rauhe Oberfläche zu glätten. Der sich verglasende Zusatz besteht oftmals in Feldspath, oft setzt man aber auch nur Kalk hinzu, der mit dem Thon ein Doppelsilicat von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kalk bildet, was leichter schmelzbar ist, als der Thon für sich. Eisenoxyd wirkt ebenso; da es aber die Masse färbt, so kann es nur bei gemeinen Töpferwaaren dienen. Die Menge der verglasenden Substanz, die man zusetzen darf, wird dadurch auf gewisse Grenzen beschränkt, daß die Plasticität des Thons durch jenen Zusatz bedeutend vermindert wird.

§ 707. Wir wollen die verschiedenen Fabrikate aus gebranntem Thon in zwei große Klassen theilen:

1) Fabrikate aus Thon, die beim Brennen in ihrer Masse

so stark zusammen sintern, daß sie wasserdicht werden: Hiezu gehört das Porzellan und das eigentliche Steingut.

2) Fabrikate aus Thon, die nach dem Brennen porös bleiben: Hiezu gehört: die Fayence und das gewöhnliche Töpfergut.

Fabrikate aus Thon, die beim Brennen zu einer dichten Masse zusammensintern.

§ 708. Das reinste Fabrikat dieser Art ist das Porzellan, es erfordert die größte Sorgfalt. Seine Fabrikation mag hier zunächst folgen.

Porzellan.

§ 709. Als Thon dient bei der Porzellanfabrikation der Kaolin, ein Verwitterungsprodukt feldspathreicher Gesteine; am häufigsten ist es sehr feldspathreicher Granit, manchmal Porphyr, seltener Trachyt, woraus bei der Verwitterung der Kaolin entsteht. Der Feldspath dieser Gesteine hat dort eine verschieden weit gehende Verwandlung erlitten. Bisweilen ist alles kieselsaure Alkali verschwunden, bisweilen nur ein Theil desselben; oft findet man in einer Kaolinhülle noch Kerne von unverändertem Feldspath, wodurch die Schmelzbarkeit der Masse wesentlich vermehrt wird. Solche Stücke von Feldspath, wie auch Quarzstücke, müssen aus dem Kaolin abgeschieden werden. Dies kann meistens leicht durch Schlämmung geschehen, da der Kaolin gewöhnlich sehr zerreiblich ist; oder man pulvert denselben vorher durch Stampfen oder durch Mahlen unter vertikalen Walzen. Der pulverige Kaolin wird dann in großen Bottichen in Wasser vertheilt und mittelst eines Schaufelrades innig mit dem Wasser gemengt. Die gröberen Theile sammeln sich am Boden des Behälters; das schlammige Wasser wird in einen zweiten Behälter abgelassen, dort läßt man es ein wenig ruhig stehen, wo sich dann die kleineren Feldspath- und Quarzkörner abscheiden. Man läßt das Wasser nun in einen dritten Behälter abfließen, wo man es der

Ruhe überläßt, bis sich aller Kaolin abgesetzt hat, worauf man das klare Wasser abläßt nnd den thonigen Schlamm trocknen läßt.

Der Kaolin von Saint-Yrieux bei Limoges, der in den französischen Porzellanfabriken fast ausschließlich angewandt wird, besitzt nach dem Schlämmen folgende mittlere Zusammensetzung:

Kieselsäure	48,0
Thonerde	37,0
Kali	2,5
Wasser	12,5
	100,0

Der gewaschene Kaolin von Morl bei Halle, welcher in den Berliner Porzellanfabriken angewandt wird und ein Verwitterungsprodukt eines quarzführenden Porphyrs ist, enthält nach dem Glühen:

Kieselsäure	71,42
Thonerde	26,07
Eisenoxyd	1,93
Kalk	0,13
Kali	0,45
	100,00

Betrachtet man diesen Koalin mit der Lupe, so erkennt man leicht, daß dies ein Gemenge von Kaolin mit zahlreichen Quarztheilchen ist; um daraus Porzellanerde zu erhalten, mengt man es mit einer gewissen Menge von fein gepulvertem Feldspath.

Der Kaolin von Limoges bedarf dagegen eines Zusatzes von Quarzsand, der vorher höchst fein gepulvert wird, und einer gewissen Menge von kohlensaurem Kalk. In der Fabrik von Sèvres, bei Paris, wendet man je nach der Art des zu bereitenden Porzellans verschiedene Mischungen an, nämlich:

	Service-Teig.	Sculptur-Teig.
Geschlämmter Kaolin	64,0	62,0
Kreide von Bougival	6,0	4,0
Sand von Aumont	20,0	17,0
Feldspathsand	10,0	"
Quarziger Feldspath	"	17,0
	100,0	100,0

§ 710. Der Feldspath und der Quarz, die mit dem Thon gemischt werden sollen, müssen, um leichter zerrieben werden zu können, zuerst abgeschreckt werden, d. h. zum Rothglühen erhitzt und in kaltes Wasser geworfen werden, danach werden sie unter vertikalen Walzen zu einem unfühlbaren Pulver gemahlen und durch Schlämmung von den groben Körnern befreit.

Der Kaolinteig wird dann noch feucht mit dem Teig von Quarz und Feldspath gemengt und zwar so genau und innig, als nur möglich. Das Gemenge läßt man dann so weit trocknen, als es zur weiteren Bearbeitung erforderlich ist. Dies Trocknen fördert man entweder durch Pressen des Schlammes in Säcken aus dichter Leinewand, oder durch Erwärmen in besonderen Trockenöfen, oder durch Aussetzen desselben an die freie Luft in Gypskasten, die durch die Porosität ihrer Wände die Verdunstung des Wassers erleichtern.

Wenn die Masse dann fester geworden ist, muß sie durch langes Kneten inniger gemischt werden. Hiebei muß höchst sorgfältig aller Staub und dergl. abgehalten werden, denn ein Haar reicht z. B. hin, um ein Stück zu verderben. Dies Kneten geschieht entweder durch Treten mit den Füßen oder durch Stampfen der in Kugeln getheilten Masse in hölzernen, mit Blei gefutterten Kästen mittelst hölzerner Stempel. Wenn die Masse auf dem Bruche durchaus kein Luftbläschen im Inneren mehr erkennen läßt, so ist sie hinreichend bearbeitet. Solche eingeschlossene Luft verdirbt das Porzellan auf dieselbe Weise, wie eingeschlossene organische Substanzen, indem beim Brennen das entweichende Gas Blasen oder Spalten bildet.

Die so vorbereitete Masse könnte zwar verarbeitet werden; sie verbessert sich aber noch bedeutend, wenn sie längere Zeit, mehrere Jahre in feuchten Kellern liegen bleibt, wobei sie in die sogenannte Fäulniß übergeht; sie schwärzt sich im Inneren und riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. Die geringe Menge der beigemengten organischen Stoffe geht nämlich in Verwesung über, wobei sie zugleich auf die wenigen anwesenden schwefelsauren Salze reducirend einwirkt und sie in Schwefelmetalle verwandelt, die sich

dann wieder durch die feuchte Kohlensäure der Luft in kohlensaure Salze verwandeln.

§ 711. Der fertige Thon wird nun zuerst noch einmal mit der Hand geknetet und fest zu Kugeln geballt, die nun heftig auf den Arbeitstisch geworfen werden. Wenn die während der Fäulniß entwickelten Luftblasen durch diese Behandlung entfernt sind, so kann die Verarbeitung des Thons auf verschiedene Art ausgeführt werden, die hauptsächlichsten sind:

1. Die Arbeit auf der Drehscheibe.
2. Das Formen durch Eindrücken.
3. Das Gießen.

Die Drehscheibe (Fig. 430) besteht aus einer vertikalen Achse, die unten mit einer großen hölzernen concentrischen Scheibe ver-



Fig. 430.

sehen ist, welche der Dreher mit dem Fuße in Bewegung setzt. Am oberen Ende dieser Achse sitzt eine zweite Scheibe von kleinerem Durchmesser, auf deren Mittelpunkt der Teig gelegt und

während der Drehung aus freier Hand möglichst genau geformt wird. Beim Drehen von sehr großen Gegenständen wird zuerst ein Stück der Masse zum untersten Theile geformt; ein zweites Stück Masse wird dann aufgesetzt und geformt u. s. w., bis das Ganze vollendet ist. Eine Patrone und mehrere Maße leiten hiebei gewöhnlich den Dreher.

Da bei dieser ersten Arbeit, dem sogenannten Aufdrehen, die Form der Stücke selten regelmäßig genug ausfällt, so läßt man diese Stücke an der Luft etwas trockner und fester werden. Das Stück kommt dann auf die Drehscheibe und indem ein Messer daran gehalten wird, dreht man soviel davon ab, daß die sehr ebenen und glatten Wände nur die erforderliche Stärke behalten. Die Drehspäne werden mit frischem Thon zusammengeknetet, der dadurch besondere Eigenschaften erlangt.

§ 712. Wenn mit den vorigen Arbeiten das Formen durch Eindrücken verbunden wird, so läßt sich dadurch vieles abkürzen. Um z. B. einen Teller anzufertigen, wird aus einer passenden Menge von Thon zuerst aus freier Hand auf der Drehscheibe ein flacher Cylinder geformt, dessen oberer Rand dann umgeschlagen wird, so daß dadurch ein grob geformter Teller entsteht. Man stellt dann die Drehscheibe still, schneidet mittelst eines Messingdrathes (Fig. 431) den Teller an seiner Basis ab und nimmt ihn von der Drehscheibe. Sobald er etwas trockner und fester geworden ist, legt man ihn umgekehrt auf eine Gypsform (Fig. 432), die im Relief die Form zeigt,



Fig. 431.

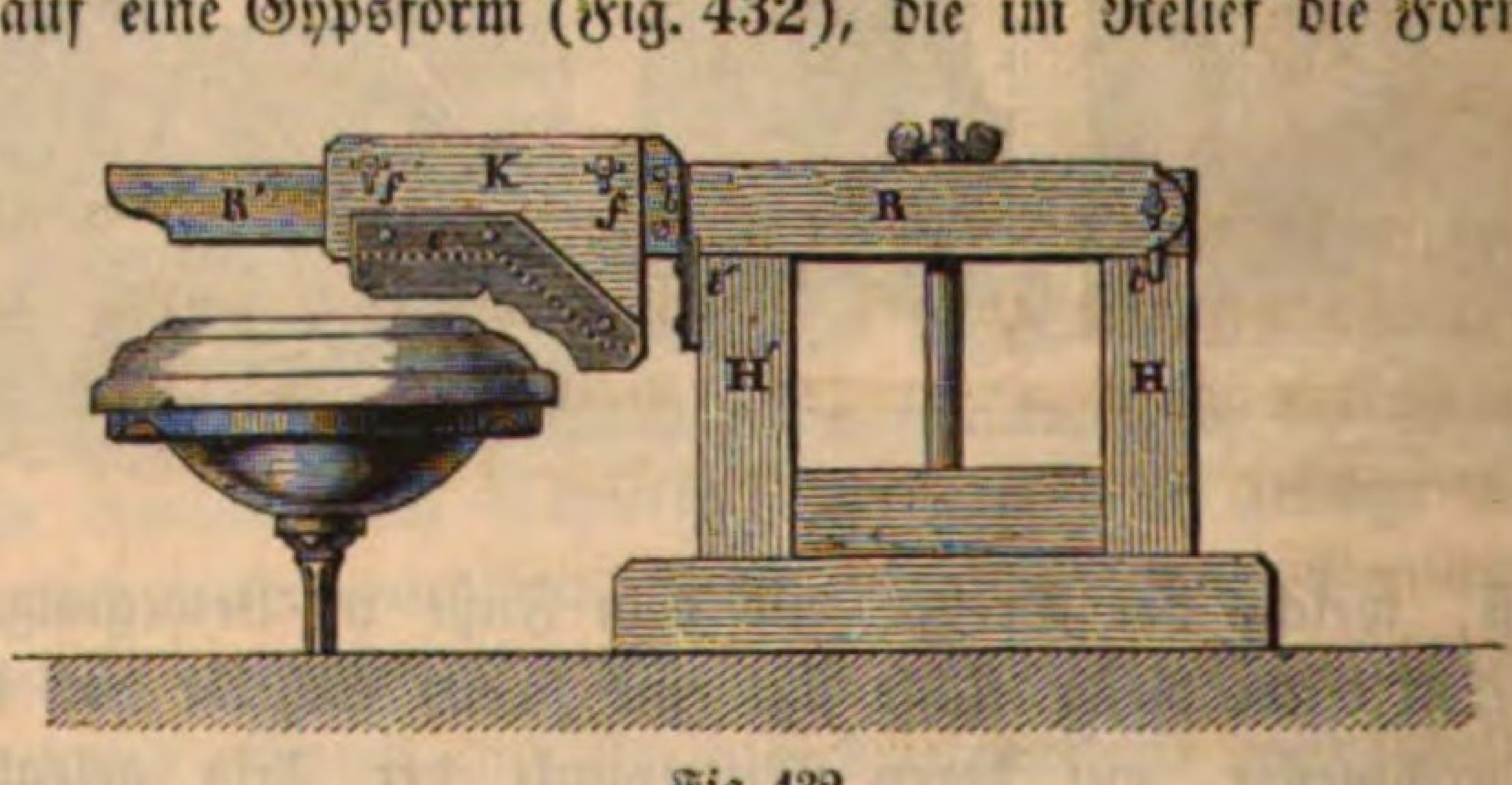


Fig. 432.

welche der Teller inwendig haben soll. Er wird fest auf die Form gedrückt, um sich derselben genau anzuschließen, und nun das Ganze in Drehung gesetzt. Der Dreher läßt nun ein verstellbares Messer aus Messing oder noch besser aus Stahl c ganz allmählig nieder, was von der Unterseite des Tellers nach und nach so viel abnimmt, daß der Teller nur noch die nöthige Stärke behält. Gewisse Striche am Schieber des Messers gestatten dem Arbeiter, die der jedesmaligen Stellung des Messers entsprechende Stärke des Stückes zu beurtheilen. In einigen Fabriken drückt man ganz einfach Thonplatten von passender Dicke auf die Gypsform mittelst eines Schwammes fest auf (Fig. 432) und formt dann den Teller mit dem Schablonen-Messer c, wie es eben beschrieben ist.

§ 713. Die bei der Thonförmerei angewandten Formen macht man stets aus einer Substanz, die Wasser einsaugen kann, gewöhnlich aus Gyps nach einem Modell aus Gyps oder aus gemeinem Thon, oder auch aus Metall, wenn man sehr viel Gypsformen von einem Modelle abzugießen hat. Oft muß die Form aus mehreren Stücken zusammengesetzt werden, die auseinander genommen werden, um das geformte Stück heraus zu nehmen. Es wird dann von der Form selbst eine Art Hülse oder Futteral abgegossen, worin die zusammengesetzte Form zusammengehalten wird. Da der Thon in Folge der Wasserabsorption durch die poröse Form etwas schwindet, so löst sich das Stück leicht aus der Form. Mit einem Messer werden die erhabenen Nähte so gut als möglich fortgeschafft; es ist jedoch hiebei von Wichtigkeit, daß man sie nur an solche Stellen verlegt, wo ihre Spuren nicht viel schaden.

Die zur Fabrikation runder Stücke bestimmten Formen, wie z. B. für Säulen und Henkel, bestehen aus zwei genau auf einander passenden gleichen Stücken; man formt die Masse in die beiden getrennten Hälften und preßt diese dann, so lange sie noch weich genug ist, um zu kleben, aufeinander. Man läßt dann die Feuchtigkeit etwas von der Form einsaugen, nimmt das Stück aus der Form und schabt die erhabenen Nähte sorgfältig ab.

§ 714. Müssen an ein Hauptstück mehrere Stücke angesetzt werden, so läßt man dieselben vorher nicht ganz austrocknen; an dem Hauptstücke sind die Ansatzstellen gefurcht, um sie rauh zu machen. Sie werden dann mit einem dicken Brei aus Thon und Wasser, dem sogenannten Schlicker, mittelst eines Pinsels bestrichen, worauf das Ansatzstück geschickt angeklebt wird. Das Schwinden, die Zusammenziehung der Masse beim Brennen zeigt sich bei den auf der Drehscheibe gearbeiteten Stücken von der Kreisbewegung abhängig, nach der die Masse geformt wurde, ja selbst von der Richtung, nach der dabei ein Druck stattfand. Beim Brennen zieht sich das Stück kreisförmig zusammen und wenn ein Griff vor dem Brennen genau vertikal angesetzt war, so zeigt er nach dem Brennen eine schiefe Stellung. Der Arbeiter muß deshalb nach der Länge und Form des Gefäßes zu beurtheilen wissen, wie stark geneigt ein Griff angesetzt werden muß, wenn er nach dem Brennen vertikal stehen soll.

§ 715. Einige Gegenstände von besonderen Formen werden durch Guß geformt. Gießt man Thonschlamm oder Schlicker in eine poröse Gypsform, so saugt letztere eine große Menge Wasser aus dem Schlamme ein und ein Theil des Thons bleibt in der Form fest hängen. Nach 4 — 5 Minuten läßt man den noch flüssigen Schlicker ausfließen. Die 2 — 3 Millim. dicke Schicht erhärtet bald so weit, daß nach einigen Minuten neuer Schlicker eingegossen werden kann und sich eine neue Schicht fest auf die erste legt. Man fährt in dieser Weise fort, bis die Schicht eine hinlängliche Dicke erlangt hat.

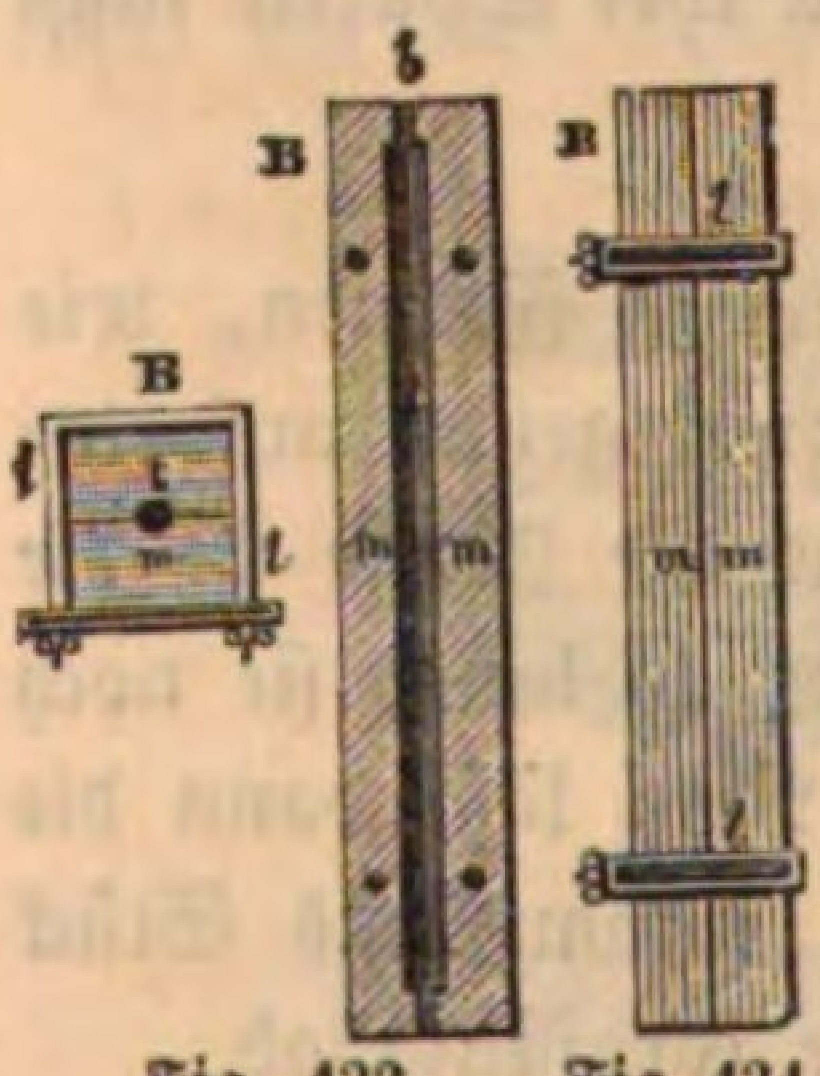


Fig. 433. Fig. 434.

Auf diese Weise werden Röhren und Retorten aus Porzellan angefertigt, sowie auch manche andere hohle Stücke, wie z. B. die Schnäbel der Theetöpfe. Als Beispiel mag hier die Fabrikation der Röhren kurz beschrieben werden. Die Form besteht aus zwei ganz gleichen Theilen (Fig. 433), die einen halbcylindrischen Kanal darstellen, der in zwei engere kurze Rillen a, b, endigt. Die beiden

Hälften werden mittelst der Schraubenbänder l, l, (Fig. 434) vereinigt, so daß man einen cylindrischen Kanal erhält, der an seinen Enden geöffnet ist; vorher werden die Kanäle mittelst eines Dachspinsels mit einem dünnen Ueberzuge von Schlicker bestrichen.

Der zum Guß bestimmte Schlicker befindet sich in einem Kübel, der mit einem Hahn versehen ist; unter diesem steht ein zweiter Kübel, der ein Queerholz trägt, auf dem ein conischer Lederpfropfen befestigt ist, der genau die untere Oeffnung der Form schließt, während sich die obere Oeffnung gerade unter dem Hahn befindet. Man öffnet nun den Hahn und läßt den Kanal voll Schlicker laufen. Durch Absorption von Wasser in der porösen Form sinkt das Niveau der Flüssigkeit in derselben rasch, man füllt deshalb nach. Die Form wird dann von dem Lederpfropf abgehoben, damit der flüssig gebliebene Schlicker ausfließt. Man läßt die Form einige Minuten ruhig stehen, stellt sie dann mit dem vorher oberen Ende auf den Lederpfropf und füllt sie von Neuem. Ist die Schicht noch nicht dick genug, so muß noch zum dritten Male gefüllt werden. Nach 3—4 Stunden kann man das Stück aus der Form nehmen und die Nähte mit einem Messer abschaben.

§ 716. Die nach einem dieser Verfahren geformten Gegenstände kommen dann zum ersten Brennen, dem sogenannten Verglühen. Hiedurch wird die Masse völlig trocken und fest; sie bleibt aber auch sehr porös und erhält nun die Glasur und kommt dann zum zweiten stärkeren Brennen in den Gutofen oder Glattbrennofen.

Aus dem oben (§ 706) angegebenen Zwecke der Glasur geht hervor, daß dieselbe eine gewisse Verwandtschaft zur Thonmasse haben muß, damit sie sich über die Stücke vollkommen ausbreitet, und keinen Theil entblößt läßt. Diese Verwandtschaft darf indessen auch nicht so groß sein, daß die Glasur ganz von der Masse eingesogen wird, so daß an der Oberfläche kein hinlänglicher Ueberzug zurück bleibt. Die Glasur muß leichtflüssiger sein, als der Thon; aber auch nicht zu leichtflüssig, damit sie nicht schmilzt, ehe die Masse gar gebrannt ist, nicht an den Stücken herabfließt und nicht ganz eingesogen wird. Endlich muß auch die Glasur

bei Temperatur=Veränderungen ziemlich dieselbe Ausdehnbarkeit zeigen, wie die Masse; wenn diese Bedingung, die überhaupt bei allen irdenen Fabrikaten die größten Schwierigkeiten darbietet, nicht erfüllt ist, so zerspringt die Glasur nach allen Richtungen.

Für das Porzellan von Sèvres dient ein Gemenge eines Feldspathgesteines mit Quarz ohne alles Andere als Glasur; nur wählt man das Gestein ärmer oder reicher an Quarz, je nachdem man die Glasur mehr oder weniger leichtflüssig haben will.

Das Feldspathgestein wird in Wasser unter Walzen fein gemahlen und durch Schlämmen gereinigt. Die feinste Portion wird in Wasser aufgeschlämmt und mit etwas Weinessig versetzt, wodurch die Theilchen besser in Suspension gehalten werden.

Die meisten Porzellanwaaren erhalten die Glasur, wenn sie noch porös aus dem Verglühofen kommen; diese werden dann durch rasches Eintauchen in den Glasurschlamm gleichförmig mit demselben überzogen. Mittelst eines Messers und eines Stückes Filz kann man die Glasnr da fortnehmen, wo keine Glasur angebracht werden soll; dagegen bestreicht man die zu glasirenden Stellen, wo man angefaßt hat, mit einem Pinsel mit der Glasur.

Wenn die Glasur auf dem verglühten Porzellan gut haften soll, so muß dessen Oberfläche völlig rein sein, vor allen frei von aller Fettigkeit, weshalb der Arbeiter alles Angreifen mit der Hand möglichst vermeidet. Man benutzt diesen Umstand bisweilen, um gewisse Stellen vor der Annahme der Glasur zu schützen, indem man sie mit einem geschmolzenen Gemenge von Wachs und Talg bestreicht.

Da die Menge der Glasurmasse, die auf einem Stücke Porzellan haftet, mit der Menge der Flüssigkeit in geradem Verhältnisse steht, die von dem Stücke im Augenblick des Eintauchens absorbirt wurde und folglich die in ihr schwebenden festen Theile auf der porösen Oberfläche absetzte, so läßt sich die Stärke der Glasurschicht dadurch beliebig vermindern, daß man die absorbirende Kraft des Porzellans vermindert, indem man es vorher mehr oder wenig stark mittelst eines Pinsels mit Wasser bestreicht.

Hat das Porzellan schon so starke Hitze erlitten, daß es an der Oberfläche nicht mehr die hinlängliche Porosität besitzt, um sich beim Eintauchen in den Glasurschlamm hinlänglich und gleichförmig mit demselben zu überziehen, so muß dies durch Anstreichen mit dem Pinsel oder durch Begießen geschehen.

§ 717. Die Porzellanöfen haben meistens zwei oder drei Etagen. Die oberste Etage, wo die Temperatur am niedrigsten bleibt, dient als Verglühofen, in der untersten und mittleren wird das glasirte Porzellan gar gebrannt.

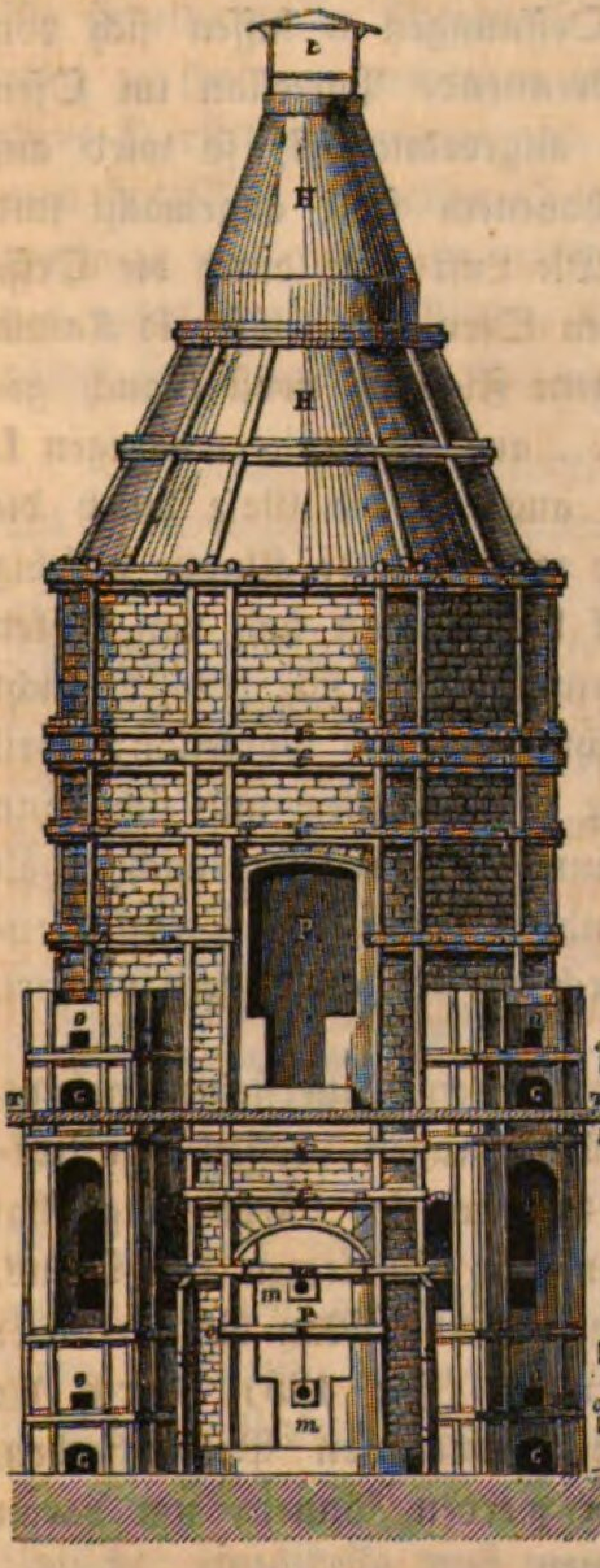


Fig. 435.

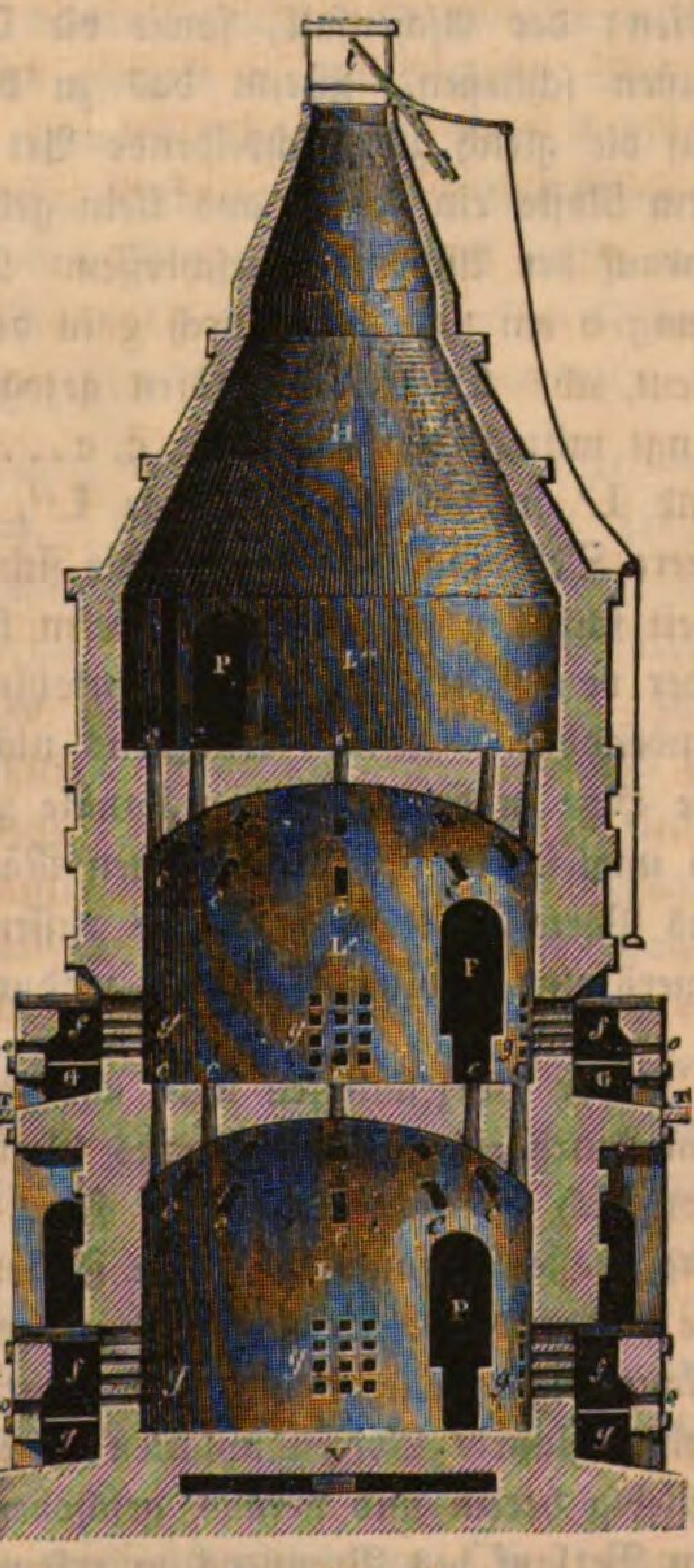


Fig. 436.

In Fig. 435 und 436 ist der Porzellanofen von Sèvres mit seinen drei Etagen dargestellt. Fig. 435 zeigt ihn von außen; Fig. 436 stellt einen vertikalen Durchschnitt desselben nach seiner Achse dar. L'' ist der Verglühofen, L' und L sind die eigentlichen Gutöfen oder Glattbrennöfen; von diesen beiden letzteren wird jeder durch 4 äußere Flammöfen f geheizt; sie bestehen aus dem rechteckigen Feuerraume f, der unten von einem Roste begränzt wird. Durch mehrere rechteckige Oeffnungen g in der anliegenden Ofenwand zieht die Flamme von dem Heerde f in den Ofen; der Aschenfall, sowie die Oeffnungen o lassen sich von außen schließen. Wenn das zu brennende Porzellan im Ofen auf die gleich zu beschreibende Art angeordnet ist, so wird auf dem Roste ein Feuer aus klein gehauenem Holz angemacht und darauf der Aschenfall geschlossen. Die Luft tritt durch die Oeffnung o ein und zieht durch g in den Ofen, der selbst als Kamin dient, ab. Die in den Ofen gezogene Flamme nebst Rauch gelangt mittelst der Kanäle c, c, c...., aus den unteren Etagen L und L' in die oberste Etage L'', aus der die Gase durch die obere Oeffnung t abziehen, die sich mittelst einer Klappe beliebig weit schließen läßt. In den Oefen f brennt man Holz von Birken oder von Zitterpappeln; Steinkohlenfeuer hat sich bis jetzt nicht anwendbar erwiesen, wenigstens nicht für feines Porzellan; weil die Hitze in der Nähe der Kanäle g zu hoch stieg und sich dann zu ungleich in den verschiedenen Räumen verbreitete; auch erhält das Porzellan leicht durch die russende Flamme des Steinkohlenfeuers eine gelbliche Färbung, wodurch es sehr an Werth verliert.

Der Porzellanofen wird aus feuerfesten Mauersteinen gebaut, und durch ein äußeres eisernes Gerüst getragen, dessen Construktion sich deutlich genug aus Fig. 435 ergiebt. Jede Etage hat eine große Oeffnung P, zum Füllen und Ausleeren des Ofens, die während des Brennens zugemauert wird. Man läßt in dieser Mauerung einige kleine Oeffnungen m (Fig. 435), durch die kleine glasirte Porzellanplatten, die sogenannten Probescherben, beliebig herein und heraus geschoben werden können, um daran den Verlauf des Brennens zu erkennen.

§ 718. Die zu brennenden Porzellanstücke dürfen nicht unbedeckt in den Ofen gesetzt werden, weil sonst die mit dem Rauch fortgeführte Asche an der erweichten Glasur kleben und sie verderben würde; ferner dürfen sich die verschiedenen Stücke nirgends berühren, weil sie sonst an einander kleben würden. Jedes Porzellanstück muß deshalb in eine passend geformte Kapsel, Casette, gestellt werden.

Die Kapseln müssen aus feuerfestem Thon bestehen und jedenfalls schwerer schmelzbar sein, als das Porzellan. Man nimmt für sie eine grobe Thonmasse, damit sie raschen Temperaturwechsel ohne zu springen vertragen und oftmals dienen können. Der zu ihrer Darstellung angewandte feuerfeste Thon wird durch Schlämmen sorgfältig von allen Quarz-, Kalk- und Schwefelkies-Körnern gereinigt, und mit einer passenden Menge (in Sèvres mengt man den geschlämmten plastischen Thon mit der anderthalbfachen Menge) höchst fein gemahlener Scherben von alten Kapseln gemengt.

Die Kapseln und Unterlagen werden ebenso gearbeitet, wie das Porzellangut, nur gröber. Der Teig wird durch Treten gemengt und auf der Drehscheibe geformt, aber nur einfach aufgedreht. Die Kapseln bestehen oft aus zwei Theilen: aus einer äußeren Hülle, die meist cylindrisch ist, und aus einem platten Boden, worauf das Porzellangut zu stehen kommt. Sie erhalten aber auch oft je nach den Formen der einzelnen Stücke ganz besondere Formen. Fig. 437 zeigt die Aufschichtung einer Reihe von Tellern; wie man sieht, besteht jede Casette aus einer cylindrischen Hülle t und aus einem besonderen Behälter i, dessen Form sich fest der Tellerform anschließt und auf dessen Boden der Fuß des Tellers steht. Die Casetten werden zu vertikalen Pfeilern aufgeschichtet.

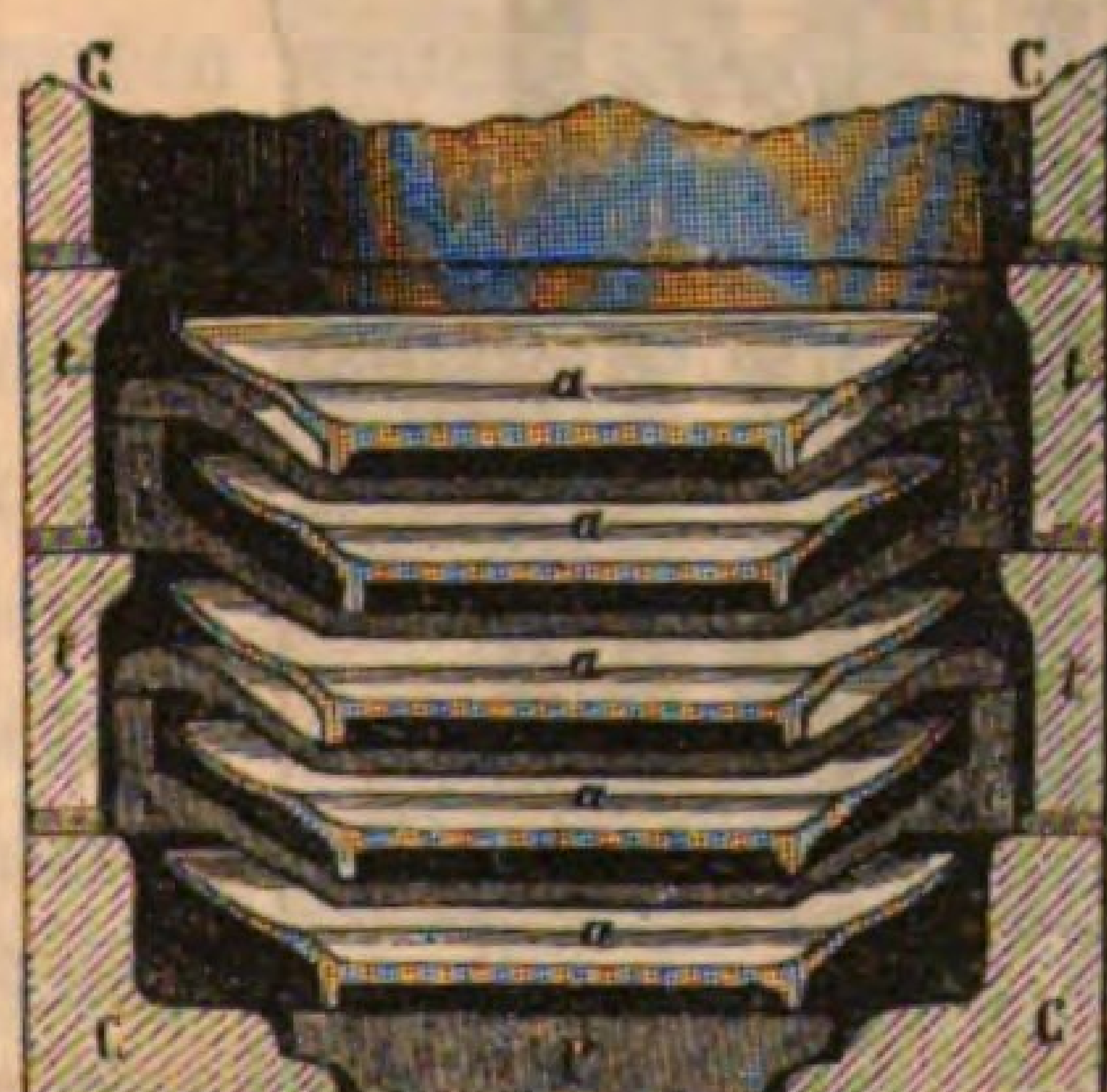


Fig. 437.

Die Anordnung des Gutes im Ofen erfordert eine besondere Umsicht: einestheils muß man möglichst viel in den Ofen bringen,

ohne doch die Abzugslöcher im Gewölbe zuzusetzen, anderentheils muß auch zwischen den aufgeschichteten Säulen der gehörige Zwischenraum bleiben, damit sich die Flamme im Inneren richtig vertheilen kann. Die Stücke, welche die stärkste Hitze verlangen, kommen zunächst den Zuglöchern g zu stehen. Die Casettensäulen sind mit einander durch kleine irdene Stäbchen verbunden.

§ 719. Fig. 438 mag die Anordnung im Ofen anschaulich machen: einige Casettensäulen sind durchschnitten gezeichnet, um von der Anordnung des Gutes im Inneren der Kapseln ein Bild zu geben.

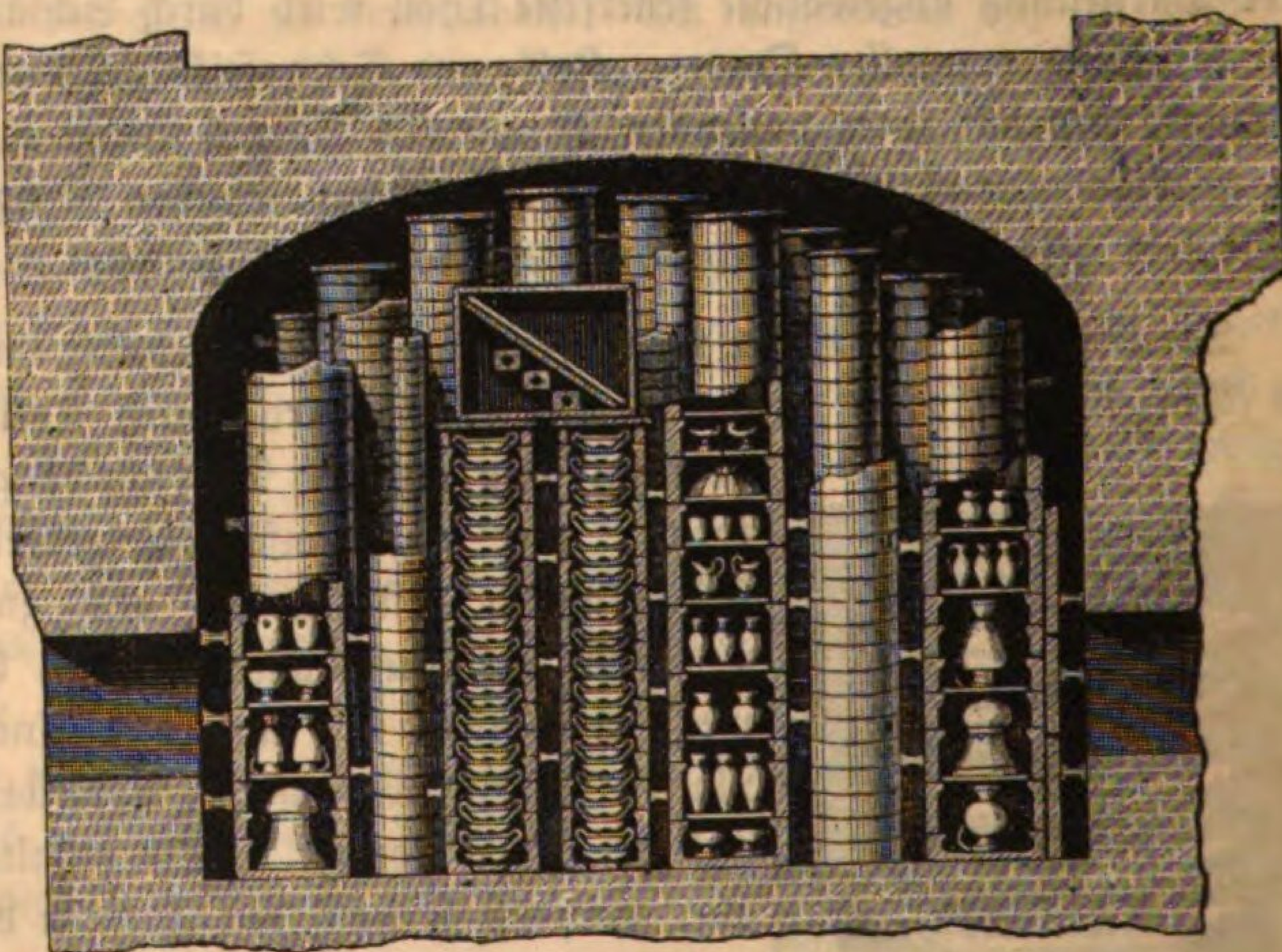


Fig. 438.

Wenn man auch die Glasurmasse an den Stellen, wo ein Stück mit der Unterlage in Berührung kommt, vor dem Einbrennen sehr sorgfältig und fast vollständig entfernt, so kann die Porzellanmasse doch an manchen Punkten festkleben, wenn man nicht die Unterlage mit einem Anstriche aus sandigem Thon versieht, der das Ankleben verhindert.

Die Fugen der Kapseln oder Casetten werden mit einem Thonkitt aus 30 Th. plastischem Thon und 70 Th. Quarzsand verstrichen.

Wenn dann das Gut im Ofen aufgeschichtet ist und die Thüren vermauert sind, beginnt man zu feuern, und zwar unten, während die oberen Feuerheerde f geschlossen sind. Glaubt man das Gut in der unteren Etage gar gebrannt, so werden die Oefenzüge in den oberen Etagen geöffnet, bevor noch das Feuer in dem unteren Ofen völlig verbrannt ist. Wenn es auf den Oefen der mittleren Etage etwa eine Stunde gebrannt hat, schließt man in der unteren Etage alle Löcher, und zum Theil auch die der mittleren Etage. So unterhält man das Feuer sorgfältig, bis die Stücke der mittleren Etage gar gebrannt sind. Man läßt den Ofen völlig erkalten; die Vermauerung der Thüren P wird dann wieder aufgerissen und der Ofen ausgeleert.

Das gar gebrannte Porzellan muß nun höchst sorgfältig nachgesehen werden. Nur die völlig fehlerfreien Stücke werden als Porzellan von erster Qualität betrachtet, die übrigen Stücke werden weiter sortirt, je nach der Bedeutung ihres Fehlers.

§ 720. Das eben beschriebene Porzellan pflegt man hartes oder chinesisches Porzellan zu nennen. Eine andere Art, die keiner so hohen Temperatur zum Brennen bedarf und folglich billiger verkauft werden kann, ist das weiche oder das französische Porzellan. Der Porzellanthon dazu muß leichtflüssiger sein, als der zum chinesischen Porzellan dienende; was man durch stärkeren Zusatz von Alkalihaltigen Substanzen erreicht, wozu bald Feldspath, bald kohlensaure, bald salpetersaure Alkalien dienen. Die Glasur dieses Porzellans muß auch viel leichtflüssiger sein, als die des harten chinesischen Porzellans; zu diesem Zwecke setzt man ihr etwas Bleioxyd zu.

Bisweilen hat die Masse für das weiche Porzellan eine andere Zusammensetzung, als das harte Porzellan. So war die Zusammensetzung des früheren weichen Porzellans von Sèvres, des sogenannten vieux Sèvres, folgender Art:

Zuerst wurde in einem Ofen folgendes Gemenge gefrittet:

Sand von Fontainebleau	60,0
Geschmolzener Salpeter	22,0
Kochsalz	7,2
Alaun....................	3,6
Soda von Alicante	3,6
Gyps von Montmartre.......	3,6
	100,0

Man mengte 75 Th. der obigen Fritte mit 17 Th. weißer Kreide und 8 Th. Mergelkalk von Argenteuil, worauf man, um den Teig bindend zu machen, schwarze Seife oder Gummi hinzusetzte.

Zur Glasur mengte man:

Geglühten Sand von Fontainebleau	27
Geglühten Feuerstein...........	11
Kohlensaures Kali	15
Kohlensaures Natron	9
Bleiglätte....................	38

Steingut.

§ 721. Steingut oder Steinzeug unterscheidet sich vom Porzellan nur dadurch, daß seine Masse mehr oder weniger gefärbt ist und das Ganze mit weniger Sorgfalt bearbeitet wird. Der Thon, der dazu dient, ist in Folge seines Gehaltes an Eisenoxyd leichter schmelzbar als Kaolin; bisweilen erhöht man seine Schmelzbarkeit noch durch Zusatz von Kalk oder von alkalischen Substanzen. Der Thon wird bald mit Quarzsand, bald mit gemahlenem gebrannten Thon gemengt. Der Thon wird fast nie geschlämmt oder höchstens mit der Hand, um beigemengte grobe Stücke von Quarz oder Kalkstein abzuscheiden. Das Formen geschieht aus freier Hand auf der Drehscheibe. Die lufttrocknen Stücke werden bei einer eben so hohen Temperatur gebrannt, als

das eigentliche Porzellan. Gewöhnlich erhält das Steingut keine eigentliche Glasur, sondern nur einen sehr leichten oberflächlichen glasurartigen Ueberzug durch folgenden Kunstgriff: Wenn das Steingut im Ofen bereits eine sehr hohe Temperatur erlangt hat, wirft man ein paar Hände voll feuchtes Kochsalz in den Ofen. Das Salz verflüchtigt sich und sein Dampf mit Wassergas gemengt zersetzt sich, wenn er mit den Thonflächen in Berührung kommt; Chlorwasserstoffsäure entweicht und das kieselsaure Natron, was entsteht, verbindet sich mit der kieselsauren Thonerde zu einem Doppelsilicat, was vermöge seiner Leichtflüssigkeit an der Oberfläche eine Art Glasur bildet.

Da das gebrannte Steingut für sich schon wasserdicht ist, so dient jede Glasur darauf nur als Verzierung. Hiezu wendet man manchmal Schmiedeschlacken oder sehr leichtflüssige vulkanische Laven an, die mit Wasser fein geschlämmt werden, und womit dann die lufttrocknen Stücke bepinselt oder begossen werden.

Poröse gebrannte Thonwaaren.

§ 722. Die Fabrikate dieser Art sind sehr mannigfaltig; hieher gehört auch die Faience mit ihren verschiedenen Arten, sowie die gewöhnliche Töpferwaare.

Faience.

§ 723. Der zur Faience benutzte Thon stammt meistens aus Secundärformationen; ist der Thon frei von färbenden Metalloxyden, so bleibt er nach dem Brennen weiß; meistens enthält er indessen so beträchtliche Mengen jener Oxyde, daß die Masse beim Brennen roth oder braun wird. Die Faience erhält stets eine Glasur; für weiße Masse wählt man sie durchsichtig und farblos; aber undurchsichtig für gefärbte Masse. Die Faience wird stets zweimal gebrannt, zuerst am stärksten; jedoch steigt die Temperatur nicht so hoch, wie im Porzellanofen beim Garbrennen.

Das gebrannte poröse Gut wird durch Eintauchen mit leichtflüssiger Glasurmasse überzogen, die nun im zweiten schwächeren Feuer eingebrannt wird.

Die Faience-Masse darf im starken Feuer nicht erweichen, sondern muß sehr schwerflüssig sein. Der dazu angewandte Thon wird für die feinen Faiencewaaren sorgfältig geschlämmt; er wird stets mit feinem Quarzmehl gemengt; für gewisse Sorten steigt der Zusatz von Quarz so hoch, daß auf 30 Th. Thon 70 Th. Quarz genommen werden. Das Formen des Faience-Thons geschieht fast ganz so wie das des Porzellans; es ist leichter, weil der Faience-Thon plastischer ist. Das Brennen geschieht in Oefen, die den Porzellanöfen ähnlich sind. Die Einschichtung ist einfacher, weil man von den nicht an einander klebenden Stücken beim ersten Feuer viele direkt aufeinander setzen kann. Beim zweiten Feuer schützt man die glasirten Stücke vor dem Anschmelzen dadurch, daß man sie an 3 Punkten unterstützt; die Casetten haben nämlich in einer horizontalen Ebene je 3 Löcher, in denen sich thönerne Pflöckchən befinden, worauf die Stücke mit ihrem Rande ruhen.

Für feine Faience dient als Glasur ein Glas mit Alkalien und Bleioxyd als Basen. Der Zusatz von Bleioxyd wird verstärkt, wenn man zur Ersparniß von Brennmaterial eine leichtflüssigere Glasur anwenden will; freilich wird diese dadurch sehr weich, sie läßt sich leicht mit dem Messer wegnehmen und die Stücke zeigen sich bald voller Kritzeln. Außerdem wird die sehr bleireiche Glasur von chemischen Agentien leicht angegriffen, zumal an den Stellen, die bereits mit dem Messer verletzt waren. Durch Schwefelwasserstoff wird sie rasch geschwärzt; dies zeigt sich schon, wenn Fische oder Eier darin gekocht werden, die nicht mehr ganz frisch sind. Für feine Faience setzt man deshalb der Glasur möglichst wenig Bleioxyd zu; diese wird dadurch aber schwerflüssiger und in Folge des erforderlichen stärkeren Feuers kostbarer.

In Frankreich schmilzt man zur Faience-Glasur gewöhnlich im Tiegel folgendes Gemenge zusammen:

Quarzsand	100
Kohlensaures Kali und Natron . .	80
Mennige	120—150

Meistens setzt man dem Glase noch 1—2 Th. Smalte, d. h. ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes Glas hinzu, um dem Weiß einen schwach bläulichen Schein zu geben. Die Glasur der sehr feinen englischen Faience enthält viel weniger Bleioxyd.

Die Glasur muß undurchsichtig sein, wenn man nicht die Farbe der Masse hindurch sehen soll; sie wird deshalb durch Zusatz von Zinnoxyd in ein wahres Email verwandelt, und oft durch verschiedene Metalloxyde gefärbt.

Die Faience verträgt das Feuer viel weniger gut, als das Porzellan; vorzüglich zerspringt die Glasur leicht dabei, wie z. B., wenn man die Stücke mit heißem Wasser übergießt.

Gemeine Töpferwaare.

§ 724. Zu den gröbsten Töpferwaaren, wie zu Blumentöpfen u. dgl., dient unreiner oft sehr eisenhaltiger Thon, der mit Sand in mehr oder weniger beträchtlichem Verhältniß gemengt wird, meistens ohne vorher geschlämmt zu werden; nur die größeren Steine werden daraus entfernt. Der Thon wird getreten und oft mehrere Jahre liegen gelassen, wobei er durch die sogenannte Fäulniß an Plasticität gewinnt. Das Formen geschieht auf der Drehscheibe; sie werden lufttrocken bei nicht sehr hoher Temperatur gebrannt, ohne glasirt zu werden.

§ 725. Die gemeinen Töpferwaaren, die zu Kochgeschirren dienen, werden aus einem Gemenge von Thon mit Mergel und Quarzsand verfertigt; sie erhalten eine sehr bleireiche Glasur, die gewöhnlich durch ein Metalloxyd gefärbt ist; man nimmt dazu 6—7 Th. Glätte und 4—5 Th. Thon. Bisweilen überzieht man die frisch geformten Stücke durch Begießen mit der Glasur, bisweilen werden sie aber auch vorher im oberen Theile des Ofens schwach gebrannt.

§ 726. In heißen Ländern, vorzüglich in Spanien, bereitet man ein sehr poröses Töpfergut aus Thon, dem sehr viel Sand

oder gebrannter Thon beigemengt wird. Die daraus verfertigten Krüge, Alcarazas genannt, lassen das eingefüllte Wasser langsam durch ihre porösen Wände durchsickern; das Wasser verdunstet an der Außenwand beständig; wird dies durch einen Zugwind befördert, so sinkt die Temperatur des Wassers mehrere Grade unter die Temperatur der umgebenden Luft.

Ziegelsteine, Dachziegel.

§ 727. Die gewöhnlichen Ziegelsteine werden bei sehr verschiedenen Hitzgraden gebrannt. In einigen südlichen Ländern trocknet man sie nur in der Sonnenwärme, sie bleiben dann aber stets sehr zerreiblich und können nur zu sehr leichten Bauten dienen, von denen man keine bedeutende Festigkeit verlangt.

Fast alle Flötzformationen und Alluvialmassen enthalten solche thonige Schichten, die zu gemeinen Ziegeln anwendbar sind. Ist der Thon für sich zu fett, so versetzt man ihn mit Sand. Für die bessere Waare läßt man den Thon einige Zeit an der Luft liegen, worauf er getreten wird. Man formt die Ziegelsteine oder Backsteine in mit Sand ausgestreuten Holzformen entweder aus freier Hand oder mittelst Maschinen. Die lufttrocknen Ziegel werden entweder in Oefen gebrannt, oder man schichtet sie in Haufen auf, die der Flamme überall den Durchgang gestatten und im Inneren einen Raum frei lassen, wo das Feuer angemacht wird.

Die Dachziegel und Fließen werden auf ganz analoge Art verfertigt.

Feuerfeste Mauersteine für Oefen, Schmelztiegel.

§ 728. Der Thon zu den feuerfesten Ziegeln oder Mauersteinen darf natürlich keine wesentliche Menge von Eisenoxyd oder von Kalk enthalten. Nur an wenigen Orten erfüllt der Thon diese Bedingung; in Frankreich liefert Burgund die besten Fabrikate der Art. Der fette Thon wird mit Quarzsand gemengt.

Noch seltener findet man indessen einen Thon, der zu Schmelztiegeln, insbesondere für Glashütten, tauglich ist. Er muß sorgfältig geschlämmt werden. Man mischt ihn dann mit einer beträchtlichen Menge von gemahlenen alten Tiegeln, die vorher gut von allen anhängenden glasigen Theilen gereinigt werden. Dieser Zusatz beträgt die Hälfte, bisweilen ⅔ des Thons.

Zu den bekannten hessischen Tiegeln von Gr. Almerode wird der Thon mit grobem Quarzsande gemengt; sie widerstehn plötzlichen Temperaturwechseln sehr gut.

Man erhält auch feuerfeste Tiegel, die für das Schmelzen von Gußstahl sehr geschätzt sind, aus 1 Th. feuerfestem Thon und 2 Th. Graphit. Diese Masse läßt sich gut bearbeiten und der Tiegel läßt sich im Innern gut poliren. Beim Brennen dieser Tiegel verbrennt der Graphit nur an der Oberfläche; im Innern bleibt er unverändert. Da sich der Graphit aber nur an einzelnen Orten findet, so hat man mit Erfolg seit einiger Zeit statt desselben sehr fein gemahlene Cokes angewandt.

Färbung der Thonwaaren; Porzellanmalerei.

§ 729. Die gewöhnlichen Töpferwaaren werden meistens an ihrer Oberfläche mit einer gleichförmigen Glasur überzogen, die durch ein Metalloxyd gefärbt ist. Die Faience wird dagegen häufig mit einer Art von Malerei bedruckt. Hiezu dient eine gestochene Kupferplatte und ein braun, blau oder schwarz gefärbtes fein gepulvertes Glas, was mit Leinöl angemengt ist. Der Abdruck wird auf dünnes Papier gemacht; dieses wird dann befeuchtet, mit der bedruckten Seite auf der trocknen Faience abgeklatscht. Man nimmt das Papier sorgfältig ab, wobei die Zeichnung an der Thonfläche haftet. Nachdem durch schwaches Erhitzen das Oel zerstört ist, trägt man die Glasur wie gewöhnlich auf.

Nur auf Porzellan werden feine Malereien ausgeführt. Die färbenden Metalloxyde werden mit glasigen Substanzen zusammengeschmolzen, die bald schwerer, bald leichter schmelzbar sind. Dies Farbeglas wird in ein unfühlbares Pulver verwandelt und mit Terpenthin- oder Lavendel-Oel angerieben. Das hiemit be-

malte Porzellan wird dann bis zur Verglasung der aufgetragenen Farbe erhitzt. Die Porzellanfarben müssen verschiedenen Anforderungen entsprechen, wovon folgende die wichtigsten sind.

1) Sie müssen bei einer Temperatur schmelzen, bei der noch keine chemische Zersetzung in dem Farbeglase eintritt; der Schmelzpunkt der sämmtlichen verschiedenen Farbegläser muß also niedriger liegen, als der Zersetzungspunkt der am leichtesten zersetzbaren Farbe.

2) Die Farbe muß nach dem Einbrennen an dem Porzellan gut haften und darf sich nicht abreiben lassen.

3) Sie muß nach dem Einbrennen ein glasiges Ansehn behalten.

4) Sie muß dem Wasser, der Luft, und selbst den Flüssigkeiten, die das Porzellan etwa enthalten soll, kräftig widerstehn.

5) Sie muß mit dem Porzellan und vorzüglich mit dessen Glasur beim Erhitzen und beim Abkühlen möglichst gleiche Ausdehnung nnd Zusammenziehung erleiden.

§ 730. Die Farben zerfallen in 4 Klassen:

1) Metalloxyde; sie liefern die zahlreichsten Farben.

2) Mineralsubstanzen, die nach dem Einbrennen matt erscheinen, und nur die allgemeine Glasur erhalten.

3) Metalle: Gold, Silber, Platin.

4) Die metallischen Lustre-Farben, die durch höchst fein zertheilte und sehr dünn aufgetragene Metalle hervorgebracht werden.

Eine kleine Zahl von Farben ist so feuerbeständig, daß selbst das Feuer des Porzellanofens ihnen nicht schadet, so daß man sie unter der Glasur auftragen kann oder gemengt mit dieser. Diese Farben sind: Blau durch Kobaltoxyd, CoO; Grün durch Chromoxyd, Cr^2O^3; Braun durch Eisenoxyd und Manganoxyd, Fe^2O^3 und Mn^2O^3; Gelb durch Titanoxyd; Schwarz durch Uranoxydul.

Die Mehrzahl der Farben verträgt aber nicht die große Hitze des Porzellanofens; diese werden deßhalb über der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt. Diese sogenannten Muffelfarben erhält man durch Zusammenschmelzen der färbenden Substanz mit farblosen Gläsern, den Flüssen, deren Schmelzbar-

barkeit so geregelt werden muß, daß der Schmelzpunkt unter dem Punkte bleibt, bei dem die am leichtesten veränderliche Farbe zu leiden anfängt. Diese Flüsse bestehen aus Quarz, Feldspath, Mennige oder Glätte, und Wismuthoxyd. In Sèvres hat man für die sämmtlichen Farben 7 verschiedene Arten von Flüssen, die meistens aus Quarz, Bleioxyd und Borsäure bestehen; einigen setzt man etwas Soda zu. Zum Auftragen der Metalle dient ein Fluß, der aus 1 Theil Borax und 10 Theilen Wismuthoxyd besteht.

Die zu Muffelfarben angewandten Stoffe sind folgende:

Blau giebt Kobaltoxyd, verschiedene Nuancen erhält man durch Zinkoxyd oder von geringen Mengen anderer färbender Oxyde.

Grün giebt Chromoxyd, Cr^2O^3, und auch Kupferoxyd, CuO. Auch hier geben andere Metalloxyde die Nuancen; so z. B. ins Gelbliche durch Antimonoxyd oder Bleioxyd; ins Bräunliche durch die Sesquioxyde von Eisen und Mangan; ins Bläuliche durch Kobaltoxyd; u. s. w.

Gelb liefert Uranoxyd, U^2O^3, chromsaures Bleioxyd, Eisensesquioxyd, antimonsaures Kali. Man mengt sie nach Bedürfniß mit Blei-, Zink- oder Zinn-Oxyd.

Roth giebt Kupferoxydul, Cu^2O und Eisensesquioxyd.

Violett, Purpurroth, Rosenroth giebt der Cassius'sche Purpur, ein wechselndes inniges Gemenge von Zinnoxyd, SnO^2 mit metallischem Gold.

Schwarz liefert Uranoxydul, oder auch ein Gemenge von Kobaltoxyd mit Manganoxyd.

Weiß giebt das gewöhnliche Email (§ 690).

Das Gold bereitet man hiezu durch Fällung einer Auflösung von Goldchlorid mit schwefelsaurem Eisenoxydul. 60 Th. des pulverigen Niederschlages werden mit 5 Th. Wismuthoxyd und ½ Th. geschmolzenem Borax gemischt; das Ganze wird mit Terpenthinöl angerieben und mittelst des Pinsels auf die glasirte Fläche aufgetragen. Nach dem Einbrennen hat das Gold zwar metallisches Ansehn, aber es ist matt. Um es zu poliren, wendet man zuerst einen Achat, und nachher Blutstein an.

Goldlustre erhält man aus dem Niederschlage, den Ammoniak in einer Auflösung von Gold in Königswasser hervorbringt. Das sogenannte Knallgold wird noch feucht mit Terpenthinöl angerieben und ohne allen Fluß aufgetragen. Nach dem Einbrennen wird nur mit einem Stück Leinen abpolirt.

Ein Lustre, ausgezeichnet durch seinen schönen Schiller, Canthariden-Lustre genannt, wird aus Chlorsilber erhalten, wenn man dasselbe durch reducirende Dämpfe theilweise zersetzt. Das Chlorsilber wird mit einem Bleiglase und wenig Wismuthoxyd gemengt. Das bemalte Stück wird dann in der Muffel erhitzt; wenn es rothglühend ist, so wird es einem russenden Rauche ausgesetzt, worin sich das Chlorsilber theilweise reducirt.

Das Einbrennen dieser Farben auf das Porzellan ist eine schwierige Arbeit; es geschieht in einer Art von Muffelofen (Fig. 439), worin das Feuer mit größter Vorsicht geregelt werden muß. Kleine bemalte Probescherben, die in der Muffel neben dem Porzellan liegen und von Zeit zu Zeit herausgenommen werden, zeigen dem Arbeiter, wie der Ofen wirkt. Auf solche Probescherben trägt man von der zartesten Farbe auf; z. B. Rosenroth; ferner ein wenig von einer solchen Substanz, die nicht gut am Porzellan haftet, wenn sie nicht gehörig eingebrannt ist z. B. Gold. Der Arbeiter hat nun sein Feuer so zu reguliren, daß sich das Gold gut und fest einbrennt, ohne daß die zartesten Farben verändert werden.

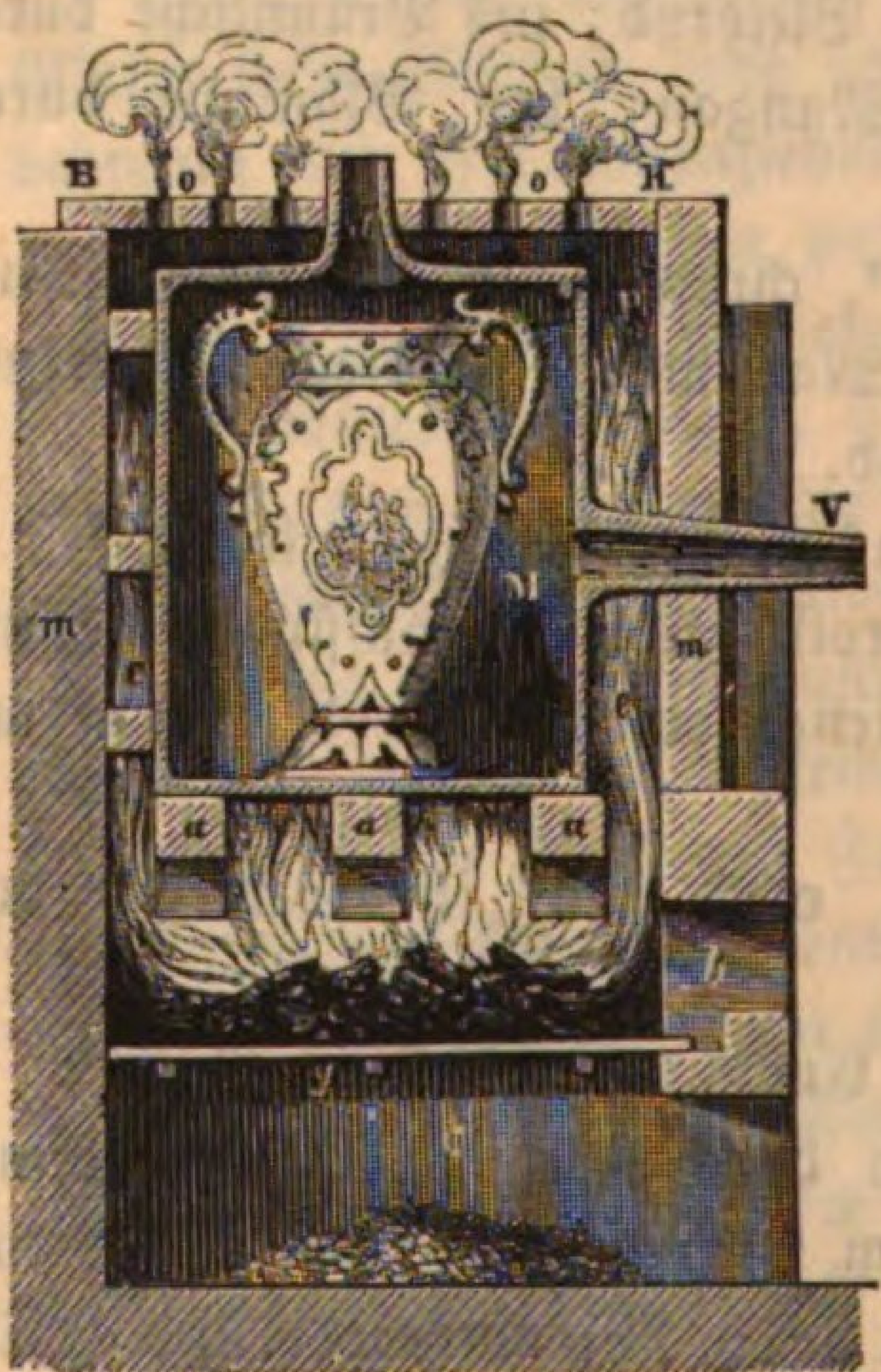


Fig. 439.

Das bemalte Porzellan wird stets zweimal gebrannt. Nach dem ersten Brennen retouchirt der Maler das Ganze und verbessert die Fehlstellen in den Farben. Es wird dann zum zweiten

Male gebrannt Sehr sorgfältig ausgeführte Porzellanmalereien werden oft noch mehrmals gebrannt.

Analyse der Fabrikate aus gebranntem Thon.

§ 731. Die Masse, aus der diese Fabrikate bestehen, hat qualitativ dieselbe Zusammensetzung wie das Glas; nur quantitativ sind beide verschieden. Das analytische Verfahren ist hier also dasselbe, wie das oben (§ 704) für die Analyse des Glases angegebene.

Ende des ersten Bandes.

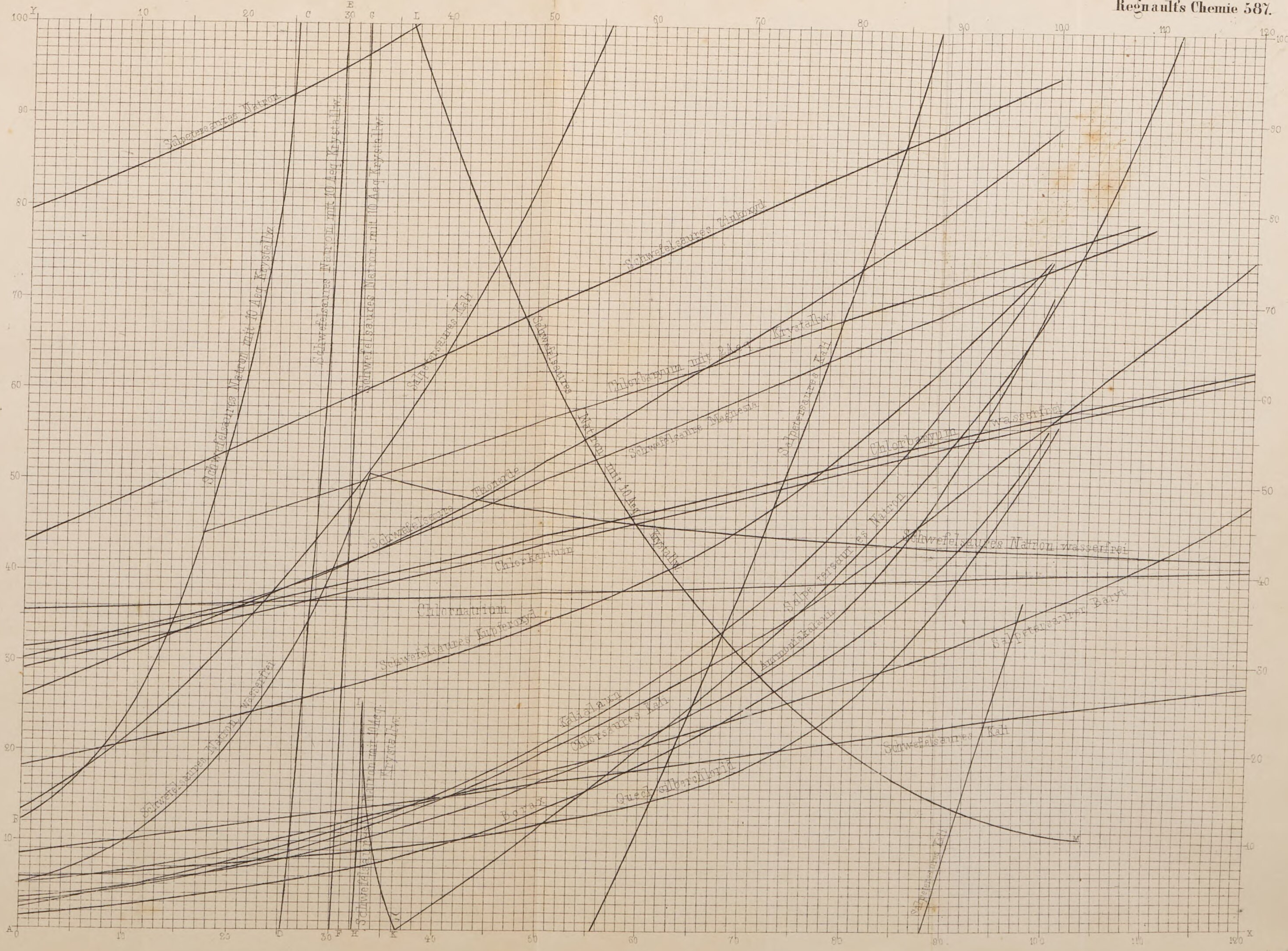
Inhalt
des ersten Theils.

Erste Abtheilung.

Zweite Abtheilung.

I.

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerstr. 9.


Salpetersaures Natron
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Salpetersaures Kali
Schwefelsaures Zinkoxyd
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Chlorbaryum mit 2 Aeq Krystallw.
Schwefelsaure Magnesia
Salpetersaures Kali
Chlorbaryum wasserfrei
Schwefelsaure Thonerde
Chlorkalium
Salpetersaures Natron
Schwefelsaures Natron wasserfrei
Chlornatrium
Schwefelsaures Kupferoxyd
Ammoniakalaun
Salpetersaurer Baryt
Kalialaun
Chlorsaures Kali
Schwefelsaures Kali
Schwefelsaures Natron wasserfrei
Quecksilberchlorid
Borax
Selensaures Kali

Regnault, Victor,

Lehrbuch der Chemie für Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen sowie für den Selbstunterricht

Bd.: 2

Berlin 1850